

***Phasenseparation während der
CO₂-Absorption durch
Monoethanolamin und Diethanolamin
in Glykolethern***

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

Sebastian Doedt

geboren in Gronau

Lehrstuhl

für technische Chemie II der Fakultät Chemie

Universität Duisburg-Essen

2016

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2011 bis Juni 2016 an der FH Münster im Labor für Organische und Biochemie in Kooperation mit der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 28.09.16

| | |
|---------------|--|
| Gutachter: | Prof. Dr. rer. nat.habil. Mathias Ulbricht |
| | Prof. Dr. rer. nat. Thomas Schupp |
| | Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Görner |
| Vorsitzender: | Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Mayer |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | Abkürzungsverzeichnis | 5 |
| 2 | Abstract | 6 |
| 3 | Kurzzusammenfassung..... | 7 |
| 4 | Einleitung | 8 |
| 4.1 | Die Carbon Capture and Storage Technologie | 8 |
| 4.2 | Biomethan..... | 10 |
| 5 | Zielsetzung und Konzept..... | 13 |
| 6 | Grundlagen und Stand der Forschung..... | 14 |
| 6.1 | Absorption | 14 |
| 6.1.1 | Absorptionsverfahren zur CO ₂ -Abtrennung..... | 15 |
| 6.2 | Hydroxyalkylamine und deren Carbamate | 19 |
| 6.3 | Glykole | 24 |
| 6.4 | Dynamische Gleichgewichte | 25 |
| 6.4.1 | Ternäres Phasengleichgewicht | 25 |
| 6.4.2 | Chemische Gleichgewichte | 26 |
| 6.4.2.1 | Allgemein..... | 27 |
| 6.4.2.2 | Einfluss auf das Gleichgewicht..... | 28 |
| 6.5 | Absorptionsrate..... | 29 |
| 7 | Experimentelles | 33 |
| 7.1 | Untersuchungen zur Phasenseparation | 33 |
| 7.2 | Bestimmung des Umsatzes und der Absorptionsrate | 34 |
| 7.3 | Bestimmung der thermodynamischen Potentiale des Systems..... | 38 |
| 7.4 | Untersuchungen zum Wassereinfluss | 38 |
| 7.5 | Aufbau des Absorbers und Desorbers zur Bestimmung der Rezyklierbarkeit..... | 38 |
| 7.6 | Titration | 39 |
| 7.7 | Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) und Gesamter gebundener Stickstoff (TNb) 40 | |
| 7.8 | Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) | 43 |
| 7.9 | Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) | 43 |

| | | |
|----------|--|----|
| 7.10 | Thermogravimetrische Analyse (TGA) | 43 |
| 7.11 | Viskosität | 44 |
| 7.12 | Volumenanteilsbestimmung | 44 |
| 7.13 | Leitfähigkeit | 44 |
| 7.14 | Brechungsindex..... | 44 |
| 7.15 | Dichte | 45 |
| 7.16 | Infrarotspektroskopie (IR)..... | 45 |
| 7.17 | Elementaranalyse | 45 |
| 8 | Ergebnisse und Diskussion..... | 46 |
| 8.1 | Charakterisierung des Referenzsystems Monoethanolamin/Wasser..... | 46 |
| 8.2 | Einfluss der Lösungsmittel auf die Phasentrennung..... | 50 |
| 8.2.1 | Diethanolamin in Diethylenglykolmonoethylether (DEGMEE) und Diethylenglykoldiethylether (DEGDDE) | 50 |
| 8.2.2 | Monoethanolamin in Diethylenglykolmonoethylether (DEGMEE) und Diethylenglykoldiethylether (DEGDDE) | 51 |
| 8.2.3 | Diethanolamin (DEA) in Diethylenglykolmonobutylether (DEGMBE) | 56 |
| 8.2.4 | Monoethanolamin (MEA) in Diethylenglykolmonobutylether (DEGMBE) | 56 |
| 8.2.5 | Zwischenfazit Phasentrennung..... | 59 |
| 8.3 | Carbamatcharakterisierung | 60 |
| 8.3.1 | Monoethanolamin-Carbamat..... | 60 |
| 8.3.1.1 | Elementaranalyse | 60 |
| 8.3.1.2 | TOC-TNb | 61 |
| 8.3.1.3 | Titration..... | 63 |
| 8.3.1.4 | Infrarotspektroskopie | 65 |
| 8.3.1.5 | Kernresonanz-Spektroskopie | 66 |
| 8.3.1.6 | Dynamische Differenzkalorimetrie..... | 68 |
| 8.3.1.7 | Thermogravimetrische Analyse | 70 |
| 8.3.1.8 | Viskosität | 71 |
| 8.3.1.9 | Dichte | 73 |
| 8.3.1.10 | Leitfähigkeit | 74 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 8.3.1.11 | Untersuchung der Hansen-Parameter | 74 |
| 8.3.1.12 | Zwischenfazit MEA-Carbamatcharakterisierung | 77 |
| 8.3.2 | Diethanolamin-Carbamat | 77 |
| 8.3.2.1 | Elementaranalyse | 77 |
| 8.3.2.2 | TOC-TNb | 78 |
| 8.3.2.3 | Infrarotspektroskopie | 79 |
| 8.3.2.4 | Kernresonanz-Spektroskopie | 81 |
| 8.3.2.5 | Dynamische Differenzkalorimetrie..... | 83 |
| 8.3.2.6 | Thermogravimetrische Analyse | 84 |
| 8.3.2.7 | Zwischenfazit DEA-Carbamatcharakterisierung | 85 |
| 8.4 | Vergleich der Absorptionsraten vom MEA-DEGMBE-System und den konventionellen wässrigen System | 86 |
| 8.5 | Vergleich der Absorptionsrate vom MEA-DEGMBE-System und dem DEA-DEGMBE-System | 87 |
| 8.6 | Einfluss der Aminkonzentration | 89 |
| 8.6.1 | Viskosität..... | 89 |
| 8.6.2 | Absorptionsrate | 90 |
| 8.7 | Einfluss der Temperatur auf das 30 m% MEA/70 m% DEGMBE-System | 92 |
| 8.7.1 | Bestimmung thermodynamische Potentiale des Systems | 92 |
| 8.7.2 | Temperatureinfluss auf die Absorptionsrate | 97 |
| 8.7.3 | Zwischenfazit Absorptionsrate..... | 99 |
| 8.8 | Entwicklung von Prozessdaten des MEA-DEGMBE-System | 99 |
| 8.8.1 | Infrarotspektroskopie | 100 |
| 8.8.2 | Reaktionsverfolgung mittels Leitfähigkeit..... | 103 |
| 8.8.3 | Viskosität..... | 104 |
| 8.8.4 | Volumenverteilung | 105 |
| 8.8.5 | Masseverlauf | 105 |
| 8.8.6 | Reaktionsverfolgung mittels Brechungsindex | 106 |
| 8.8.7 | Untersuchung der MEA-Carbamat-Löslichkeit | 108 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 8.8.8 | Phasenverteilung | 110 |
| 8.8.8.1 | HPLC | 110 |
| 8.8.8.2 | TOC-TNb-Analyse | 111 |
| 8.8.8.3 | Ternäres Phasendiagramm | 115 |
| 8.8.9 | Einfluss der Gaszusammensetzung ($p(\text{CO}_2) = 10 \text{ kPa}$) | 119 |
| 8.8.10 | Rezyklierbarkeit | 120 |
| 8.8.11 | Wassereinfluss auf das Absorbersystem | 123 |
| 8.8.12 | Zwischenfazit Prozessdaten | 128 |
| 9 | Zusammenfassung und Ausblick | 130 |
| 10 | Abbildungs- und Tabellenverzeichnis..... | 136 |
| 11 | Literaturverzeichnis..... | 141 |
| 12 | Anhang..... | 154 |

1 Abkürzungsverzeichnis

| | | | |
|-------------|--|--------------|----------------------------------|
| A | effektive Stoffübergangsfläche | n | Stoffmenge |
| a | Aktivität | NMP | N-Methyl-2-pyrrolidon |
| AMP | 2-Amino-2-Methyl-Propan-1-ol | NMR | Kernspinresonanzspektroskopie |
| ATR | abgeschwächte Totalreflexion | p | Partialdruck |
| BHKW | Blockheizkraftwerk | P | Pumpe |
| c | Stoffmengenkonzentration | PE | 2-(Piperidin-2-yl)ethanol |
| CCS | Carbon Capture and Storage | pK_s | Säurekonstante |
| CCU | Carbon Capture and Utilization | R | allgemeine Gaskonstante |
| c_p | Wärmekapazität | R.T. | Raumtemperatur |
| DEA | Diethanolamin | R^2 | Bestimmtheitsmaß |
| DEGDEE | Diethylenglykoldiethylether | RED | relativen Energieabstand |
| DEGMBE | Diethylenglykolmonobutylether | R_g | Reinheit |
| DEGMEE | Diethylenglykolmonoethylether | r_{si} | hydrodynamische Radius |
| DGE | 2-(2-Aminoethoxy)ethanol | S | Entropie |
| D_i | Diffusionskoeffizient | Standardabw. | Standardabweichung |
| DIPA | 1,1'-Aziridine-2,3-diyl-diethanol | T | Temperatur |
| DMF | N,N-Dimethylformamid | TEA | Triethanolamin |
| DMSO- d_6 | deutiertes Dimethylsulfoxid | TGA | Thermogravimetrische Analyse |
| DSC | Dynamische Differenzkalorimetrie | THF | Tetrahydrofuran |
| E | Enhancement-Faktor | TNb | Gesamter gebundener Stickstoff |
| F_{TOC} | Korrekturfaktor | TOC | Gesamter organischer Kohlenstoff |
| G | Gibbs-Energie | v | Volumen |
| H | Enthalpie | v% | Volumenprozent |
| Ha | Hatta-Zahl | V_{TOC} | Verdünnungsfaktor |
| HPLC | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie | w | Massenanteil |
| IGCC | Integrated Gasification Combined Cycle | x | Massenanteil (TOC) |
| IR | Infrarotspektroskopie | X_i | Umsatz |
| J | Stoffstromdichte | \dot{m} | Massestrom |
| k | Geschwindigkeitskonstante | \dot{n} | Stoffmengenstrom |
| K | Gleichgewichtskonstante | β | Stoffübergangskoeffizient |
| k_B | Boltzmann-Konstante | δ_x | Hansenparameter |
| m | Masse | Δ | Differenz |
| M | molare Masse | μ | chemisches Potential |
| m% | Massenprozent | η | Viskosität |
| MDEA | 2,2'-(Methylimino)diethanol | π | Kreiszahl |
| MEA | Monoethanolamin | | |
| MEACO | Monoethanolamincarbamat | | |

2 Abstract

With an increase in greenhouse gases caused by industrialization, in particular through carbon dioxide (CO_2), counteracting global warming became an important social challenge. Fossil power plants are one of the biggest emitter of CO_2 . Hence, an intelligent conversion of the energy supply to an if possible CO_2 neutral method has a significant influence on the concentration of CO_2 in the atmosphere. To avoid a complete abandonment of fossil fuels, it is possible to add a process step to the energy generation. Thus the CO_2 , which is a result of the burning process in the power plant, can be removed, transported and stored. This technology is known as “Carbon Capture and Storage”. Another highly promising possibility is energy generation through renewable resources. The bio mass ferments into methane during the biogas production. The CO_2 balance is neutral, since the resulting CO_2 during the burning process has been previously absorbed by the plant during its life cycle. The calorific value is increased by the removal of CO_2 from the produced bio gases.

In this thesis, a phase separation during CO_2 absorption was achieved with a system of diethylene glycol monobutyl ether (DEGMBE) and monoethanolamine (MEA) respectively diethanolamine (DEA). In the process, the carbamates form an independent phase. The MEA-carbamate is liquid and the DEA-carbamate is crystalline. It is not necessary to heat up the entire absorber system for regeneration, like in the conventional processes. Hence, the phase separation yields energy benefits and decreases the efficiency loss of the power plant.

90 % of the used MEA can be converted to his carbamate at a temperature of 50 °C. Even at a temperature of 100 °C, a conversion of 73 % can be achieved. The process of the absorption can be characterized with the help of a phase diagram of a ternary system of MEA-carbamate, MEA and DEGMBE and delivers direct information on the phase composition of the system. With a mass fraction of 30 % MEA, the proportion of the heavier carbamate phase after 90 % conversion is 36.6 m% with a CO_2 concentration of 26.5 m%. Only 4.5 m% of MEA-carbamates are dissolved in the upper phase separation and are not available for the desorption process. The robustness of the phase separation against water is very high. It is not until a water proportion of 70 m% that the system will not separate anymore and remains homogeneous. The affinity of water is higher for carbamate than for the upper phase, with the result that water in the desorption process can be eliminated to a large extent.

3 Kurzzusammenfassung

Durch den Anstieg der Treibhausgase auf Grund der Industrialisierung, insbesondere von Kohlenstoffdioxid (CO_2), ist das Entgegenwirken der globalen Erwärmung zu einer wichtigen gesellschaftliche Herausforderung geworden. Fossile Kraftwerke sind einer der größten CO_2 -Emitter, daher hat ein intelligenter Umbau der Energieversorgung zu möglichst CO_2 neutralen Verfahren einen großen Einfluss auf die CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre. Um nicht vollständig auf die fossilen Brennstoff verzichten zu müssen, kann bei der Energiegewinnung durch einen zusätzlichen Verfahrensschritt das im Kraftwerk durch Verbrennung entstehende CO_2 entfernt, transportiert und gespeichert werden. Diese Technologie ist als „Carbon Capture and Storage“ bekannt. Eine weitere vielversprechende Möglichkeit ist aus nachwachsenden Rohstoffen Energie zu gewinnen. In der Biogasherstellung wird Biomasse zu Methan vergärt. Die CO_2 -Bilanz ist neutral, da das bei der Verbrennung entstehende CO_2 vorher im Lebenszyklus der Pflanze aufgenommen wurde. Durch die Entfernung von CO_2 aus dem entstandenen Biogases wird der Brennwert erhöht.

In dieser Arbeit wurde mit einem System aus Diethylenglykolmonobutylether (DEGMBE) und Monoethanolamin (MEA) bzw. Diethanolamin (DEA) eine Phasenseparation während der CO_2 -Absorption erzielt. Dabei bilden die Carbamate eine eigenständige Phase aus. Das MEA-Carbamat liegt flüssig und das DEA-Carbamat kristallin vor. Es muss nicht, wie bei dem konventionellen Verfahren, das gesamte Absorbersystem zur Regeneration erwärmt werden. Daher bringt die Phasenseparation energetische Vorteile mit sich und verringert den Wirkungsgradverlust des Kraftwerks.

Bei einer Temperatur von 50 °C kann 90 % des eingesetzten MEA zu seinem Carbamat umgesetzt werden. Selbst bei einer Temperatur von 100 °C wird noch ein Umsatz von 73 % erzielt. Mit dem Phasendiagramm des ternären Systems aus MEA-Carbamat, MEA und DEGMBE kann der Verlauf der Absorption charakterisiert werden und gibt direkte Angaben zu der Phasenzusammensetzung des Systems. Bei einem Massenanteil von 30 % MEA beträgt der Anteil der schwereren Carbamatphase nach 90 % Umsatz 36,6 m% mit einem CO_2 -Anteil von 26,5 m%. Nur 4,5 m% des MEA-Carbamats sind in der oberen Phase gelöst und stehen dem Desorptionsschritt nicht zur Verfügung. Die Robustheit der Phasenseparation gegenüber Wasser ist sehr groß. Erst ab Wasseranteilen über 70 m% trennt sich das System nicht mehr und bleibt homogen. Die Affinität des Wassers ist zum Carbamat größer als zur oberen Phase, so dass das Wasser im Desorptionsschritt zum Großteil wieder entfernt werden kann.

4 Einleitung

Der Einfluss von Kohlendioxid (CO_2) auf die Temperatur der Erde ist seit Langem bekannt, beispielsweise veröffentlichte Svante Arrhenius schon 1896 im *Philosophical Magazine and Journal of Science* den Artikel „On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground“ zu diesem Thema.¹ Durch die Anreicherung von CO_2 in der Atmosphäre ist die Relevanz stark gestiegen.^{2,3,4} Dieses wird unter anderem in der in Deutschland eingeführten Hightech-Strategie 2020, welche sich mit den globalen gesellschaftlichen Herausforderungen befasst, deutlich.⁵ Ein wichtiges Bedarfsfeld ist „Klima und Energie“ und umfasst die Zukunftsprojekte⁶:

- Die CO_2 -neutrale, energieeffiziente und klimaangepasste Stadt
- Intelligenter Umbau der Energieversorgung
- Nachwachsende Rohstoffe als Alternative zum Öl

Diese intelligente Energieversorgung sollte nahezu CO_2 -neutral und sehr flexibel gestaltet werden. Eine weitgehend CO_2 -neutrale Versorgung kann beispielsweise durch den Einsatz von Windkraft, Photovoltaik oder ein solarthermisches Kraftwerk gewährleistet werden. Diese Technologien haben jedoch einen entscheidenden Nachteil; ihre Energiequellen sind allesamt nicht konstant und somit nicht flexibel verfügbar.⁷ Organische fossile Brennstoffe können diese Flexibilität bieten, aber das dabei entstehende CO_2 trägt zur globalen Klimaerwärmung bei.

4.1 Die Carbon Capture and Storage Technologie

Im Jahre 1977 publizierte Marchetti die Idee, das sich in der Atmosphäre anreichernde CO_2 zu speichern.⁸ Aus dieser Idee entwickelte sich die Carbon Capture and Storage (CCS) Technologie. Das Ziel der CCS-Technologie ist, nach dem Verbrennungsschritt fossiler Brennstoffe ein möglichst reines CO_2 mit möglichst geringem Energieaufwand abzuscheiden. Dieses ist der Capture-Schritt in der Technologie. Der Storage-Schritt unterteilt sich in den Transport des Kohlendioxids zu einer geeigneten Lagerstätte und einer geologischen Speicherung. Die gesellschaftliche Akzeptanz der Speicherung spielt in der Anwendung dieser Technologie auch eine entscheidende Rolle.⁹ In dieser chemisch/technologischen Arbeit wird das Augenmerk auf den Abscheidungsprozess gerichtet.

Durch den zusätzlichen Verfahrensschritt der Rauchgasreinigung wird der Wirkungsgrad des Kraftwerkes geringer, diese Abtrennung sollte daher möglichst effizient gestaltet werden. Es wurden daher verschiedene Verfahren entwickelt. Die wichtigsten sind das Post-Combustion-, das Pre-Combustion- und das Oxyfuel-Verfahren (Abbildung 1).¹⁰

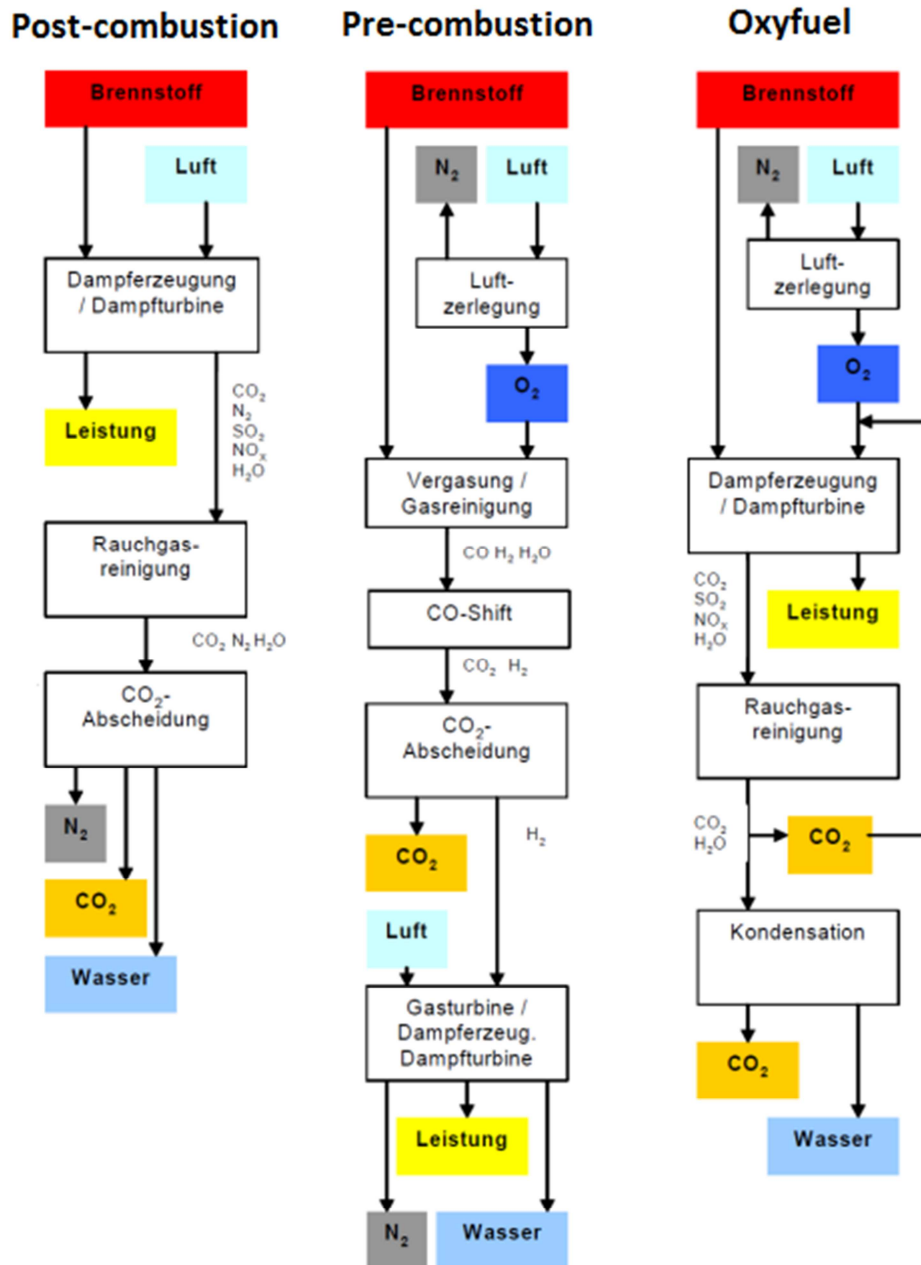


Abbildung 1: Übersicht der unterschiedlichen CCS-Technologien (Radgen et al.)¹⁰

Bei dem Pre-Combustion-Verfahren wird der fossile Brennstoff vor dem eigentlichen Verbrennungsschritt in Synthesegas umgewandelt.¹¹ Dieses Verfahren wird auch Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) genannt. Bei der integrierten CO₂-Abtrennung wird, dass im Synthesegas enthaltene Kohlenmonoxid mit Wasser zu CO₂ umgewandelt.¹² Das entstandene CO₂ wird anschließend abgetrennt und nur das Brenngas Wasserstoff in den Brenner geleitet. Ein Vorteil für die anschließende CO₂-Abtrennung ist der relative hohe CO₂ Partialdruck.

Das Post-Combustion-Verfahren basiert auf CO₂-Abtrennung nach dem Verbrennungsschritt der fossilen Brennstoffe. Ein wichtiger Vorteil dieses Verfahren ist, dass bestehende Anlagen genutzt und nur die Absorptions- und Desorptionseinheit nachgerüstet werden muss, ohne in den vorherigen Prozess einzugreifen.^{13,31}

Das sogenannte Qxyfuel-Verfahren verwendet für die Verbrennung des fossilen Brennstoffs nahezu reinen Sauerstoff, der aus Luft gewonnen wird.¹⁴ Daher ist das Volumen des Abgasstroms geringer, da kein Stickstoff enthalten ist und hat einen hohen CO₂-Gehalt (über 70 %). Die Gewinnung des Sauerstoffes ist jedoch aus ökonomischer Sicht teuer und verringert den Wirkungsgrad des Kraftwerks um 10 %-Punkte.¹⁵

4.2 Biomethan

Das unter der britischen Schirmherrschaft veröffentlichte *Stern Review on the Economics of Climate Change* von Sir Nicolas Stern untersucht den volkswirtschaftlichen Schaden der globalen Klimaerwärmung und gibt an, dass dieser schätzungsweise 5 bis 20 % der globalen Wirtschaftsleistung beträgt.¹⁶ Eine, durch Forschung und neuen Technologien, frühzeitige Innovation in diesem Gebiet ist daher nicht nur aus ökologischer, sondern auf Dauer auch aus ökonomischer Sicht sinnvoll. Ein direkter ökonomischer Fortschritt könnte durch die Entfernung von CO₂ aus Gasströmen von CO₂-haltigen Schwachgasen und somit deren Aufwertung erzielt werden, beispielsweise bei der Biogastechnologie.^{17,18}

Hierbei entstehen durch Vergärung von organischen Substanzen Gasgemische, deren Hauptbestandteil Methan (CH₄) und CO₂ sind. Typische Zusammensetzungen in der praktischen Anwendung sind laut der TU Graz im „Endbericht des Projektes Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerk für anaerobes Biogas“ wie folgt¹⁹:

Tabelle 1 Biogaszusammensetzung¹⁹

| Stoffname | Chemische Formel | Anteil im Biogas |
|---------------------|------------------|------------------|
| Methan | CH ₄ | 40-75 m% |
| Kohlendioxid | CO ₂ | 25-55 m% |
| Schwefelwasserstoff | H ₂ S | 50-5000 ppm |
| Ammoniak | NH ₃ | 0-1 m% |
| Wasserdampf | H ₂ O | 0-10 m% |
| Stickstoff | N ₂ | 0-5 m% |
| Sauerstoff | O ₂ | 0-2 m% |
| Wasserstoff | H ₂ | 0-1 m% |

Die Zusammensetzung des Biogases schwankt in Abhängigkeit der eingesetzten Substrate, aber Kohlendioxid macht mindestens ein Viertel des Gasgemisches aus. Durch Abtrennung des CO₂ kann daher der Brennwert des Biogases deutlich erhöht werden.

In Abbildung 2 wird ein Funktionsschema des Biogaszklus mit Gaseinspeisung in ein Erdgasnetz visuell verdeutlicht.²⁰

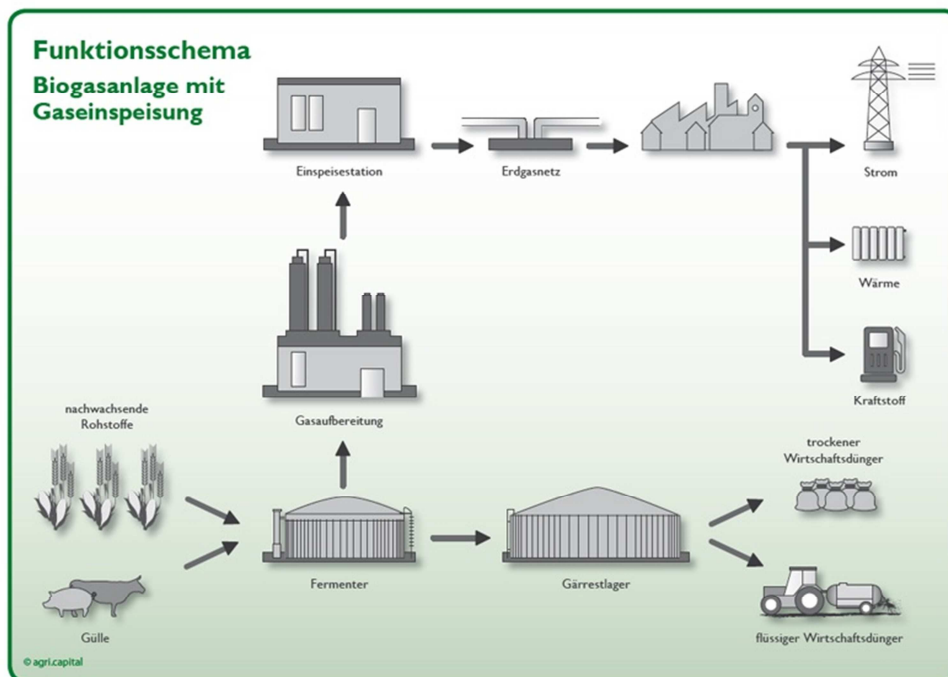


Abbildung 2: Funktionsschema Biogasanlage mit Gaseinspeisung (www.agri-capital.de)²⁰

Die Deutsche Energie-Agentur stellt in ihrem „Leitfaden Biomethan BHKW“ folgende Vorteile des Biogases heraus:²¹

- Durch ganzjährig verfügbare Energieträger wie Gülle und organische Abfälle kann eine konstante Energiegewinnung erfolgen
- Hohe Flexibilität durch ein großes Anwendungsspektrum (Wärme- und Stromgewinnung in dezentralen BHKW's und zentralen Großanlagen, Wärmeerzeugung in Brennwertheizungen und Kraftstoff für Erdgasfahrzeuge)
- Es kann aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden und gibt nur so viel CO₂ ab wie die Biomasse zuvor aufgenommen hat
- Verringerung der Importabhängigkeit von Deutschland, das Ziel der Bundesregierung ist bis 2030 10 % des Erdgases durch Biomethan zu ersetzen
- Es kann die regionalen Ressourcen nutzen und z.B. den Landwirten eine sichere Einnahmequelle gewährleisten
- Da sich das Biogas nach der Abscheidung des Kohlendioxids als „Biomethan“ von Erdgas in technischer Hinsicht praktisch nicht unterscheidet, können die vorhandenen Strukturen der Erdgastechnologie für Speicherung und Transport verwendet werden

5 Zielsetzung und Konzept

In der CO₂-Gaswäsche ist der Regenerationsschritt trotz Energierückgewinnung ein ökonomisch aufwendiger Verfahrensschritt. Das allgemeine Ziel dieser Promotion ist es daher diesen zu optimieren. In der konventionellen wässrigen Rauchgaswäsche wird eine 30%ige wässrige MEA-Systeme eingesetzt, daher werden neben dem MEA-CO₂-Addukt auch große Mengen Wasser in den Desorber geleitet und somit auch auf die Desorptionstemperatur erwärmt. Zudem ist die spezifische Wärmekapazität des Wasser sehr hoch ($4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ bei 50 °C; 1 bar)²². Eine Möglichkeit den Wirkungsgradverlust zu verringern ist die Menge des Lösungsmittels, die in den Desorber gelangt gering zu halten ohne die Absorptionsrate deutlich zu verringern. Am besten wäre, wenn nur das eigentliche CO₂-Addukt dem Desorptionsschritt zugeführt wird.

Das spezielle Ziel dieser Promotion ist, dass eine homogene Waschlösung durch die Reaktion mit CO₂ zu einem heterogenen System wird. Die nun heterogene Waschlösung besitzt nach der Reaktion eine CO₂-arme und eine CO₂-reiche Phase. Nur die CO₂-reiche Phase wird in den Desorber geführt. Um den Massenanteil des CO₂ deutlich zu steigern, sollte in der CO₂-reichen Phasen das CO₂-Addukt möglichst rein vorliegen. Der deutlich geringere Massestrom bei Desorption führt auch zur deutlich geringeren Wärmemengen, die benötigt werden um den Absorber wieder zu regenerieren. Anschließend werden die beiden Phasen wieder vereinigt und können erneut als homogene Waschlösung eingesetzt werden.

Diese Phasenseparation soll mit einer Änderung der Löslichkeit der Hydroxylalkylamine MEA und DEA zu dessen polareren Carbamat erfolgen. Ein Screening aussichtsreicher Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische wird in der Klasse der Glykolethern durchgeführt. Durch die Wahl eines geeigneten Absorbersystems soll sich das Hydroxylalkylamin-Carbamat möglichst rein als Präzipitat absetzen.

Ein Hauptaspekt dieser Promotion soll auf der Charakterisierung der Carbamatphase liegen. Des Weiteren sollen Prozessdaten für ein Up Scaling generiert werden. Es werden thermodynamische Daten des Systems ermittelt. Technisch wichtige Aspekte wie Einflussfaktoren auf die Absorptionsrate und die Auswirkung von Wasser auf die Phasenseparation werden analysiert.

6 Grundlagen und Stand der Forschung

6.1 Absorption

Die Absorptionstechnologie wird zur Reinigung und Trennung von gasförmigen Stoffgemischen eingesetzt.²³ Dieses geschieht durch eine spezifische Einlagerung eines Stoffes an eine andere Substanz. Von einer selektiven Absorption spricht man, wenn sich nur ein bestimmter Stoff oder eine bestimmte Stoffgruppe absorbieren lassen, andere Mischungskomponenten hingegen nicht. Dieses ist besonders bei der Stofftrennung von Bedeutung. Bei der Aufnahme von einem Stoff in einem anderen System wird zwischen der chemischen und physikalischen Absorption unterschieden. Die Absorptionstechnologie in der Gaswäsche wird in der Regel reversibel betrieben, somit enthält die Anlage auch eine Desorptionseinheit (Abbildung 3). Ausnahmen bilden chemische Absorptionsprozesse bei denen der Vertrieb des Absorbats aus ökonomischer Sicht sinnvoll ist. Ein Beispiel hierfür ist die Rauchgasentschwefelung mit Calciumhydroxid-Lösung.²⁴ Das Absorbat Calciumsulfat (Gips) kann nach der Abtrennung veräußert werden.

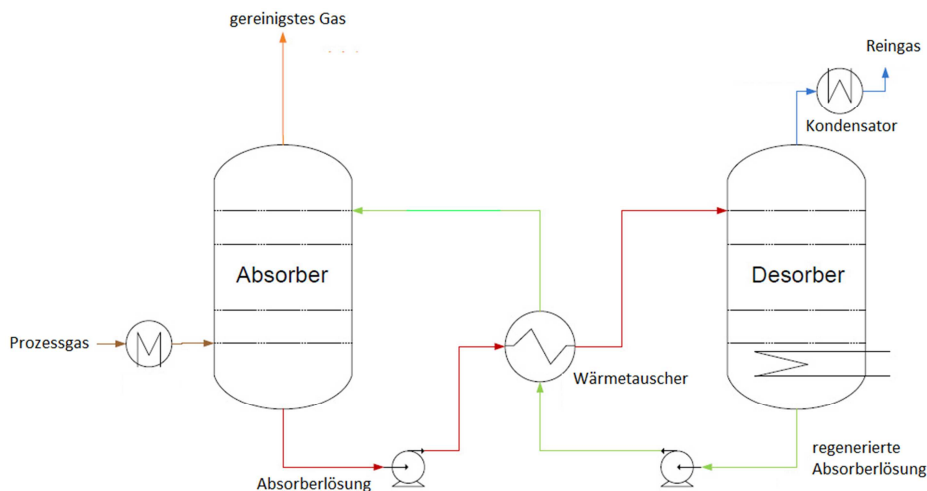


Abbildung 3: Absorptionsanlage mit Desorbereinheit

In physikalischen Verfahren werden die zu absorbierenden Komponenten in der Waschlösung gelöst, es findet keine Stoffumwandlung statt. Beschreibbar durch die entsprechenden Verteilungskoeffizienten zwischen der Waschlösung und dem Gas stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der Phase der Waschlösung ein. Dieses Gleichgewicht ist stark temperatur- und druckabhängig.²⁵ Durch Einstellung von niedrigen Prozesstemperaturen und einem hohem Druck wird das Gleichgewicht für die Absorption

positiv beeinflusst. Die Regeneration des Systems erfolgt bei entgegengesetzten Prozessparametern. Durch die Temperaturerhöhung und/oder Druckerniedrigung wird die Desorption erzielt.

Im Gegensatz zur physikalischen Absorption findet bei der chemischen Absorption eine Stoffumwandlung statt.⁸⁰ Dies geschieht durch die Bildung einer chemischen Bindung zwischen dem Gasmolekül und einer Substanz des Absorbersystems. Auch hier stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Gas- und Flüssigphase ein. Dieses Gleichgewicht bezieht sich jedoch auf das Reaktionsgleichgewicht der Stoffumwandlung. Die reversible Reaktion wird oft durch Temperaturerhöhung zur Seite der Ausgangssubstanzen verschoben. Oft wird auf das chemische Gleichgewicht zusätzlich mit einem Strippgas Einfluss genommen.²⁶ Durch die Abfuhr des absorbierten Gases kann sich kein chemisches Gleichgewicht einstellen.

6.1.1 Absorptionsverfahren zur CO₂-Abtrennung

In der CO₂-Absorption sind verschiedene physikalischen Verfahren etabliert bei denen die Löslichkeit von CO₂ in den verschiedenen Lösungsmittel ausgenutzt wird.²⁷ Bekannte Beispiele sind Fluor Solvent, Purisol, Rectisol, Selexol, Genosorb und eine Absorption in ionischen Flüssigkeiten. Diese Verfahren sind stark von dem Druck und von der Temperatur abhängig. Beim Selexol-Verfahren ist der Arbeitsbereich beispielsweise im Temperaturbereich von 0 bis ca. 20 °C und bei einem Druck von 20 bis 140 bar.²⁷ Die Abbildung 4 zeigt die verschiedene Löslichkeit von CO₂ in den einzelnen Waschlösungen.²⁸

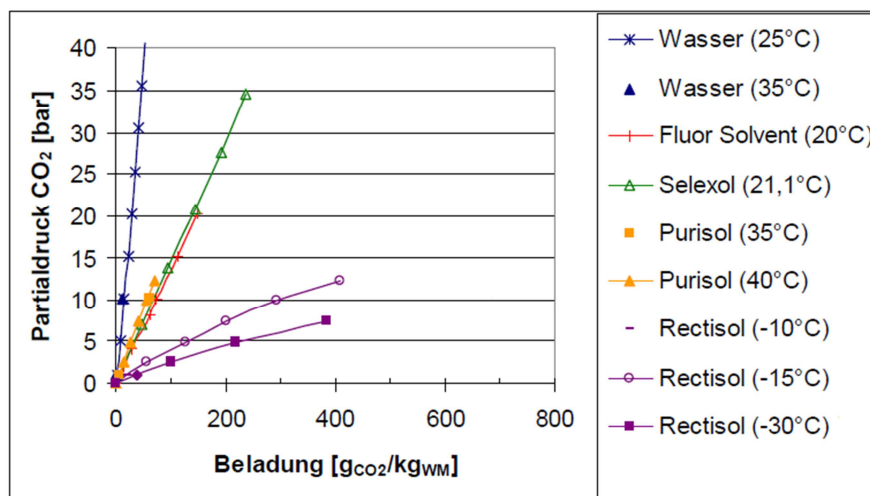


Abbildung 4: Beladung verschiedener physikalischer Absorbersysteme²⁸

Die Abbildung zeigt die geringe Löslichkeit von CO₂ in Wasser. Wasser als physikalisches Absorbens für die CO₂-Gasreinigung daher nicht geeignet. Beim Rectisol-Verfahren ist die Löslichkeit des CO₂ am größten. Es besitzt jedoch einen entscheidenden Nachteil, es wird als Lösungsmittel Methanol eingesetzt. Auf Grund des niedrigen Dampfdrucks wird der Prozess daher bei niedrigen Temperaturen durchgeführt.⁸⁰

Das Flour Solvent-, Purisol- und Selexol-Verfahren bieten vergleichbare Löslichkeit von CO₂ gegen dessen Partialdruck. In dem Purisol-Verfahren wird das CO₂ in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gelöst.²⁹ Das eingesetzte Waschmittel im Flour Solvent-Verfahren ist Propylencarbonat.³¹ Im den Selexol- und Genosorb-Verfahren werden Mischungen aus Polyethylenglykoldimethylethern genutzt (Abbildung 5).

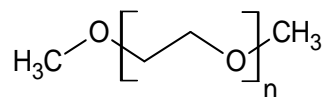


Abbildung 5: Strukturformel Polyethylenglykoldimethylethern

Die Anzahl der kondensierten Monomereinheit des Glykols variiert zwischen 3 und 11.³⁰ Die Polyethylenglykoldimethylether haben auf Grund der hohen molaren Masse niedrige Dampfdrücke und eignen sich daher gut für den Einsatz in der CO₂-Absorption. Der Austrag an Lösungsmittel auf dem Prozesskreislauf ist gering.

Auf Grund des hohen Vordrucks bei der Erzeugung des Synthesegases eignet sich die physikalische Absorption besonders bei dem Pre-Combustion Carbon Capture-Verfahren.³¹ Der Wirkungsgradverlust des Kraftwerks liegt beim Selexol-Verfahren in der Pre-Combustion-Technologie etwa zwischen 8 und 10 %.^{31,32}

In der chemischen CO₂-Gaswäsche wird als konventioneller Prozess eine Absorption mit einer 30 m% wässrigen MEA Absorberlösung beschrieben (Abbildung 6). Es wurde über Jahrzehnte nahezu ausschließlich in der CO₂-Wäsche mit Aminen eingesetzt.³¹ Die 30%ige wässrige MEA-Lösung wird daher bei der Erforschung neuer Amin-Absorbersysteme oft als Referenz verwendet. Der zusätzliche Verfahrensschritt der CO₂-Abtrennung benötigt bei einem Abscheidungsgrad des CO₂ von 90 %, ein Wärmebedarf von 3,4 bis 3,8 GJ/t CO₂, welches zu einem Wirkungsgradverlust des Kraftwerks um 10-15 % führt.^{31, 33, 34}

Ein Nachteil der chemischen Absorption ist der hohe Energiebedarf der Regeneration. In der Erforschung neuer CO₂-Technologien liegt daher ein Schwerpunkt darin diesen Verfahrensschritt zu optimieren. Ein weiterer Fokus liegt auf der Absorptionsgeschwindigkeit des Absorbersystems, eine geringe Absorptionsrate führt zu einer größeren Dimensionierung der Anlage. Um die Absorptionsrate im MEA-Absorbersystems zu erhöhen ist ein oft angewendetes Verfahren eine Zumischung von Additiven, wie alkalische Carbonate oder eine Mischung mit anderen Aminen z.B. Piperazin.^{35,36}

Eine andere Möglichkeit den Prozess zu optimieren ist andere Substanzen auf ihre Eigenschaften in der CO₂-Absorption zu untersuchen. Es werden unter anderem Alkalikarbonate und Ammoniak eingesetzt.^{31,37,38} Andere Hydroxyalkylamine werden auch häufig in der CO₂-Absorptionstechnologie eingesetzt. Eine Auswahl ist in Abbildung 6 zu finden;⁸⁰ in den Klammern befindet sich die in der CO₂-Absorption verwendete Abkürzung.

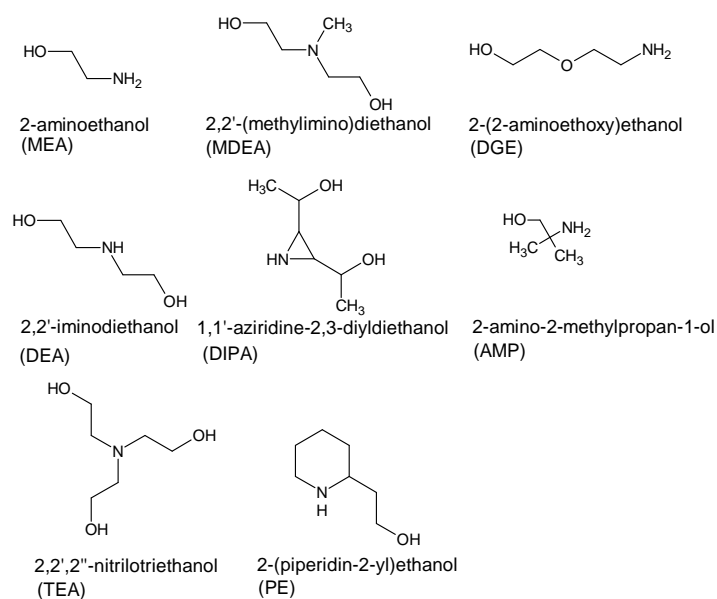


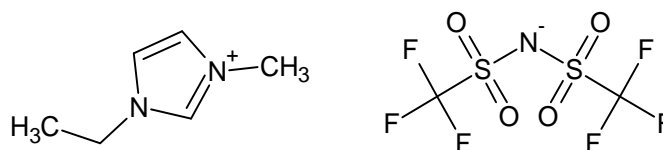
Abbildung 6: In der CO₂-Absorption eingesetzte Hydroxyalkylamine

Eine weitere Entwicklungsrichtung der CO₂-Absorptionstechnologie ist eine Phasenseparation, die sogenannten „Phase-Change-Solvents“. Die Separation wird durch die chemische Reaktion des Absorbens mit dem CO₂ erzielt.³⁹ Durch die Trennung teilt sich das System in eine CO₂-reiche und eine CO₂-arme Phase auf. Der Massestrom in den Absorber wird dadurch geringer gehalten, da nur die CO₂-reiche Phase dem Desorber zugeführt wird. Die Gesamtmasse, die bei der Rückgewinnung des Absorbens thermisch behandelt werden muss ist daher geringer. Nach der Regeneration werden die Phasen wieder vereint.

Es wird bei der Separation zwischen flüssig/flüssig und fest/flüssig Phasengrenzen unterschieden. Beispiele für die fest/flüssig Separation sind DEA und AMP in ionischen Flüssigkeiten und Triethylentetraamin in Ethanol.^{39, 40} In der ionischen Flüssigkeit trennt sich das feste Carbamat als obere Phase in dem System ab.⁴¹ Ein Vorteil der fest/flüssig Phasentrennung liegt in der Reinheit des Präzipitats, durch die Kristallstruktur ist das Masseverhältnis zwischen dem Absorbens und dem CO₂ optimal.

Bei den Verfahren mit einer flüssig/flüssig Separation stellt sich ein Phasengleichgewicht ein. Ein bekanntes Verfahren für die CO₂-Abtrennung mit einer flüssig/flüssig Separation ist das DMX-Verfahren.⁴² Es wurden verschiedene Adsorbentien wie 1,3-Dipropylxanthin verwendet.³⁹ Es konnte gezeigt werden, dass die benötigte Energie auf 2,1-2,3 GJ/t CO₂ herabgesetzt werden konnte.⁴³

Ein weiterer Prozess ist eine Mischung von ionischen Flüssigkeiten mit MEA. Die eingesetzte ionische Flüssigkeit (Abbildung 7) besitzt eine hohe Viskosität (33 mPas bei 25 °C), welche sich negativ auf die Absorptionsrate auswirkt.⁸³



1-ethyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]azanide

Abbildung 7: Ionische Flüssigkeit die eine Phasenseparation mit MEA/MEA-Carbamat bildet

Ein weiterer Nachteil dieser Absorbersystems ist, dass bei steigendem Umsatz sich die Phasenverteilung des Carbamats in Richtung der CO₂-arme Phase verschiebt, da MEA eine höhere Affinität zu seinem Carbamat als zur ionischen Flüssigkeit besitzt.⁸³

Eine Phasentrennung bei der CO₂-Absorption kann auch durch eine Mischung verschiedener Amine erfolgen. Eine Mischung aus 2-(Diethylamino)ethanol und 3-(Methylamino)propylamin führt ebenfalls zu einer Phasentrennung.⁴⁴

Des Weiteren kann mit Aminosäuresalzen eine Separation erzielt werden. Es werden die Kaliumsalze von 2-(Methylamino)propansäure, 2-Methyl-2-(methylamino) propansäure und 2-Methyl-2-[2-(hydroxyethyl)-1-amino] propansäure eingesetzt.⁴⁵

Die Phasenseparation kann auch erzielt werden indem an Amine hydrophobe Reste gebunden werden um die Löslichkeit zu beeinflussen. Es werden zum Beispiel Hexylamin oder eine Mischung aus N,N-Dimethylcyclohexylamin mit Dipropylamin verwendet.⁴⁶

Neben den klassischen Verfahren der physikalischen und chemischen Absorption werden auch Hybrid-Verfahren eingesetzt. Es handelt sich um einen Prozess, der die guten physikalischen Löslichkeitseigenschaften einer Komponente mit der chemischen Absorption einer anderen Komponente verbindet. Im Amisolverfahren wird, wie im Rectisol-Verfahren, die CO₂-Löslichkeit des Methanols genutzt, zusätzlich werden jedoch noch Amine in den Prozess integriert. Es werden die klassischen Hydroxyalkylamine MEA und DEA oder aliphatische Amine wie Diisopropylamin und Diethylamin in dem Lösungsmittel Methanol gelöst.³¹

Im dem Sulfinol-Verfahren wird eine ternäre Mischung genutzt. Diese setzt sich aus Sulfolan, einem Hydroxyalkylamin und Wasser zusammen. Die eingesetzten Hydroxyalkylamine sind zum Beispiel Diisopropanolamin (Sulfinol-D) oder Methyldiethanolamin (Sulfinol-M).³¹ Um die Absorptionsgeschwindigkeit zu steigern wird zu dem ternären Gemisch Piperazin addiert.³¹

6.2 Hydroxyalkylamine und deren Carbamate

Die Auswahl des geeigneten Absorbers erfolgt in der Klasse der Hydroxyalkylamine, da diese Gruppe in der CO₂-Gasabsorption bereits gut beschrieben ist (siehe Abschnitt 6.1.1). In nicht wässrigen Systemen bilden primäre und sekundäre Amine mit CO₂ ein Carbamat (Abbildung 8).^{47,48} Dieser chemischen Reaktion liegt zu Grunde, dass zwei Amin-Gruppen pro CO₂ benötigt werden um ein Carbamat zu bilden. Tertiäre Amine bilden unter wässrigen Reaktionsbedingungen Hydrogencarbonate aus, hierbei wirkt die protonierte Amingruppe als Kation.⁶²

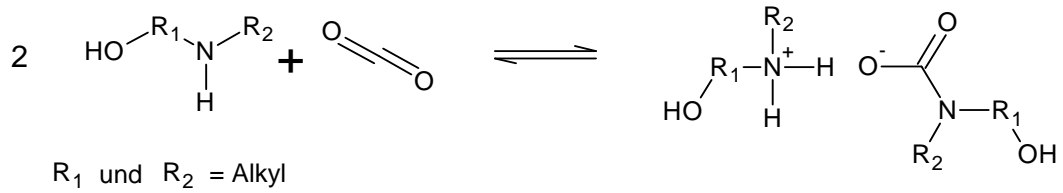


Abbildung 8: Reaktion von Hydroxyalkylamine mit CO₂

Die Bildung des Carbamats ist thermisch reversibel und das Amin kann nach der CO₂-Desorption erneut eingesetzt werden. Eine wichtige Voraussetzung in der Gasabsorption ist, dass der Austrag der Absorberlösung möglichst gering gehalten werden soll. Daher sollte der Siedepunkt nicht unter der Desorptionstemperatur liegen. Auf Grund der Hydroxylgruppe können Hydroxyalkylamine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Dadurch steigt der Siedepunkt der Verbindung. Im Vergleich zu Ethylamin mit einem Siedepunkt von 17 °C liegt der Siedepunkt von Monoethanolamin (MEA) schon bei 171 °C.⁴⁹

Die industriell wichtigste Unterklasse der Hydroxyalkylamine sind die Ethanolamine. Ein Grund hierfür ist die technische Herstellung aus Ammoniak und Ethylenoxid.⁵⁰ Es entsteht das primäre Amin Monoethanolamin (MEA), das sekundäre Diethanolamin (DEA) und das tertiäre Triethanolamin (TEA). Da TEA nicht in der Lage ist ein Carbamat zu bilden, wird es in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

Neben dem in der konventionellen CO₂-Absorption eingesetzten MEA ist, auf Grund des höheren Siedepunktes von 217 °C durch die zweite Hydroxyethylgruppe, auch DEA für die CO₂-Gaswäsche interessant.⁴⁹ Der CO₂-Massenanteil des DEA-Carbamats beträgt 17,3 m%, bei MEA-Carbamat entspricht der Anteil hingegen 26,5 m%. Da nur das Carbamat in den Desorber geleitet werden soll, wird bei der gleichen Masse weniger CO₂ abgegeben, ein Nachteil im Vergleich mit MEA.

Eine Recherche ergab, dass das MEA-Carbamat zwar in der CO₂-Gaswäsche gut beschrieben ist, jedoch nur bei Anwendungen in Lösungsmitteln. Es wurde nur 2 Patente EP 0652250 A1 und EP 0 496 168 A1 gefunden, bei den die Synthese zum Reinstoff erfolgt.^{51,52} Beide Patente nutzen MEA-Carbamat als Zwischenprodukt bei chemischen Synthesen und eignen sich nicht zur Gaswäsche. In dem ersten Patent wird reines MEA mit CO₂ behandelt. Durch die hohe Viskosität des Carbamats ist die Gleichgewichtseinstellung langsam und der Umsatz nicht vollständig. Im anderen Patent erfolgt die Synthese in Methanol in einem Autoklaven mit einem Startdruck von 40 bar bei Raumtemperatur. Anschließend wird die Synthese bei 110 °C

durchgeführt um die Viskosität zu verringern, welches zu Druckerhöhung führt. Das Methanol wird nach dem Prozess entfernt.

Ethanolamine können sowohl intermolekulare wie auch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Dies erfolgt bei der intramolekularen Koordination durch Cyclisierung (Abbildung 9). Hierbei können das Monoethanolamin und das 2-Hydroxyethylammonium-Kation zu 5-Ringen assoziieren. Das N-(2-Hydroxyethyl)carbammat-Anion bildet einen 7-Ring aus. Sowohl bei Ringen aus 5 als auch bei 7 Atomen ist die Ringspannung nach dem 6-Ring am geringsten.

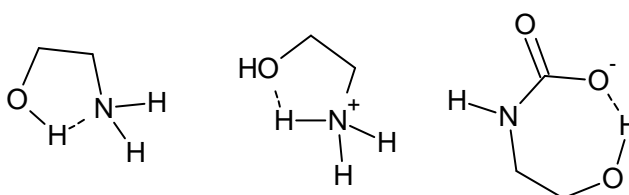


Abbildung 9: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen von Monoethanolamin, 2-Hydroxyethylammoniumkation und N-(2-Hydroxyethyl)carbammat-anion (von links nach rechts)

Die intramolekulare Assoziation bringt energetische Vorteile für das jeweilige Molekül mit sich. Diese sind bereits gut beschrieben und berechnet.^{53,54,55} Für das MEA beispielsweise konnten 13 stabile energetisch tiefliegende Konformere kalkuliert werden.⁵⁴

Die Einflüsse der Wasserstoffbrückenbindung spiegeln sich nicht nur in der Siedetemperatur wider, sondern auch den anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Moleküls. So wird die Löslichkeit von Stoffen stark von diesen Einflüssen beeinträchtigt. Die dreidimensionalen Löslichkeitsparameter nach Hansen zeigen dieses Phänomen und teilen sich daher in die Anteile von Wasserstoffbrückenbindungen, von dipolaren- und von London-Wechselwirkungen, auf.

Die Bildung von Kristallstrukturen hängen sehr stark von der Koordination von entgegengesetzten Wechselwirkungen ab. Durch die positive Partialladung der an Stickstoff oder Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wird die negative Ladung des Carbamat-Anions durch Assoziation geschwächt, die Coulomb-Anziehungskräfte zwischen den Ionen verringert sich. Gerichtete Wechselwirkungen zwischen den Kat- und Anionen werden durch die intramolekularen Orientierungen ebenfalls herabgesetzt und führen zu einer Erhöhung des Schmelzpunktes.⁵⁶ Des Weiteren führen sterisch anspruchsvolle Ionen auch zu dessen

Erhöhung.⁵⁶ So wird beispielsweise das 2-Hydroxyethylammonium-Kation mit dem Formiat als Gegenion als ionische Flüssigkeit (Schmelzpunkt -82 °C) beschrieben.⁵⁷

Eine mögliche Nebenreaktion in nicht wässrigen Systemen könnte die Bildung eines Alkylcarbonats sein (Abbildung 10). Durch die Basizität der Amin-Gruppe wird die Hydroxy-Gruppe deprotoniert. Eine anschließende Reaktion mit CO₂ führt zu dem Nebenprodukt 2-Hydroxyethanammonium-2-aminoethylcarbonat.⁵⁸

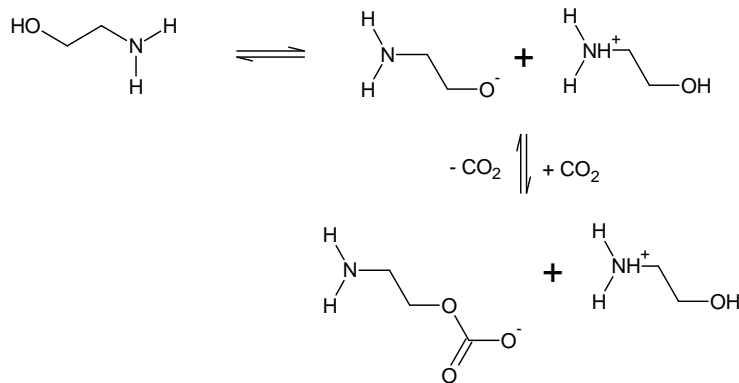


Abbildung 10: Mögliche Nebenreaktion während der CO₂-Absorption mit MEA

Der für reine MEA-Lösungen beschriebene K_s liegt allerdings bei 10^{-5,1} (20°C).⁵⁸ Dies bedeutet, dass bei ca. pro 100 000 Molekülen MEA nur eine OH-Gruppe deprotoniert ist. Wenn diese nun im dynamischen Gleichgewicht vorliegt müsste zudem eine Kollision mit CO₂ erfolgen um zu dem Produkt zu reagieren. Daher wird diese Reaktion im Folgenden nicht weiter betrachtet.

In wässrigen Lösungen bieten sich für MEA weitere Reaktionsmöglichkeiten. Durch die Protonierung der Amin-Gruppe bildet sich ein Hydroxid-Ion, welches anschließend mit CO₂ weiter reagieren kann (Abbildung 11).⁵⁹ Das Produkt der Reaktion ist 2-Hydroxyethanammonium-Hydrogencarbonat (MEA-Hydrogencarbonat). Bei hohen pH-Werten kann mit einem weiteren MEA das Hydrogencarbonat deprotoniert werden und es entsteht 2-Hydroxyethanammonium-Carbonat (MEA-Carbonat). Der pK_s-Wert liegt bei 10,33 (25 °C).⁶⁰ Bei diesem pH-Wert liegen zu gleichen Teilen Hydrogencarbonat und Carbonat vor. Bei der CO₂-Absorption wird der pH-Wert der Lösung kontinuierlich herabgesetzt, das Gleichgewicht verschiebt sich daher immer weiter auf die Seite des Hydrogencarbonats.

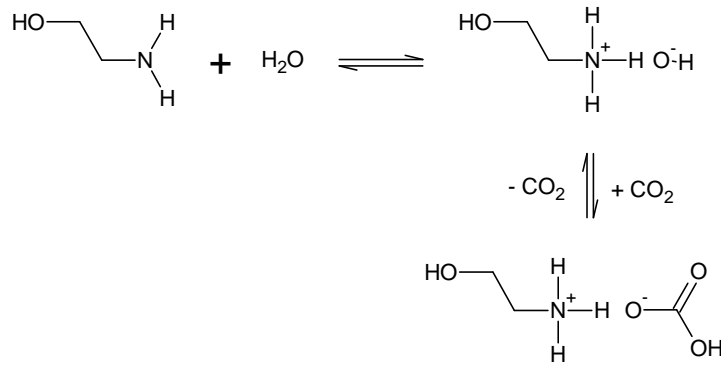


Abbildung 11: Reaktion von MEA zum MEA-Hydrogencarbonat

Ein weiterer Syntheseweg zum MEA-Hydrogencarbonat bietet die Hydrolyse des Carbamats (Abbildung 12).⁶¹ Durch diese Reaktion ändert sich die Stöchiometrie der CO₂-Absorption, da bei dieser Reaktion das freie Amin MEA gebildet wird, welches wieder mit Wasser und CO₂ zum MEA-Hydrogencarbonat reagieren kann. Im Gegensatz zum Carbamat wird also nur ein MEA-Molekül zur CO₂-Absorption benötigt.

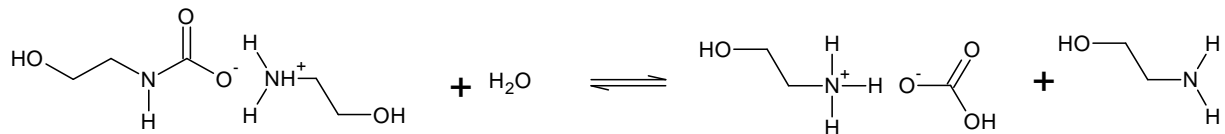


Abbildung 12: Hydrolyse von MEA-Carbamat zu MEA-Hydrogencarbonat

Die Gleichgewichtskonstante K_{eq} bei einem pH-Wert von 9,5 und einer Temperatur von 18 °C ist von Faurholt beschrieben (Formel 6-1).⁶²

$$K_{eq} = \frac{[\text{MEA}] * [\text{Hydrogencarbonat}]}{[\text{MEA} - \text{Carbamat}]} = 1,95 * 10^{-2} \frac{\text{L}}{\text{mol}} \quad \text{Formel 6-1}$$

Unter diesen Parametern liegen also 98 % MEA-Carbamat und nur 2 % als MEA-Hydrogencarbonat vor. Bei niedrigeren pH-Werten verschiebt sich das Gleichgewicht zur Seite des Hydrogencarbonats. Da der pH-Wert bei der CO₂-Aufnahme oft nicht sehr stark von 9,5 abweicht, liegt auch in wässrigen Absorbersystemen der Großteil als MEA-Carbamat vor.

6.3 Glykole

Die Wahl eines Lösungsmittels bzw. eines Lösungsmittelgemisches ist von entscheidender Bedeutung, da diese einen direkten Einfluss auf die Phasenseparation haben.

Grundvoraussetzungen für deren Einsatz im technischen Prozess der CO₂-Absorption sind neben der Phasenseparation, auch Umweltaspekte und die Verfügbarkeit der einzusetzenden Substanzen. Diese Voraussetzung bieten die Glykole. Polyethylenglykoldimethylether werden auf Grunde der hohen CO₂-Löslichkeit bereits in der physikalischen CO₂-Gaswäsche eingesetzt (siehe Abschnitt 6.1.1).

Eine interessante und gut verfügbare Unterklasse sind die Diethylenglykole. Die freien OH-Gruppen können mit Alkyl-Resten zum entsprechenden Ether umgesetzt werden. Dies kann beispielsweise durch die Williamson'sche Ethersynthese erfolgen.⁶³ Es wird zwischen dem einfachen umgesetzten Diethylenglykolmonoalkylether und dem zweifach umgesetzten Diethylenglykoldialkylether unterschieden.

Technisch werden Diethylenglykolmonoalkylether oft aus dem entsprechenden Alkohol mit Ethylenoxid synthetisiert.⁶⁴ An dem Beispiel Diethylenglykolmonobutylether (DEGMBE; 2-(2-butoxyethoxy)ethanol) wird dieser Syntheseweg abgebildet (Abbildung 13).

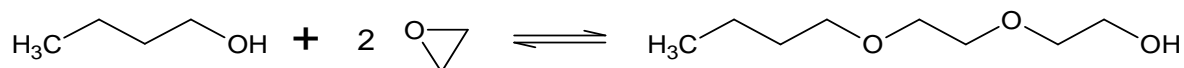


Abbildung 13: Technischer Syntheseweg zur Herstellung von Diethylenglykolmonobutylether

Viele verschiedene Diethylenglykolalkylether sind kommerziell verfügbar, deren Polarität stark variiert. Diese Variation der Polarität und somit deren Eigenschaften als Lösungsmittel hängt von zwei wichtigen Faktoren ab. Zum einen ist die Länge der Alkylkette von entscheidender Rolle, je länger die Kette ist desto lipophiler wird der Ether. Zum anderen ist es wichtig, ob von dem Diol eine oder beide Hydroxy-Gruppen substituiert wurden. Wenn noch eine Hydroxy-Gruppe im Ether vorhanden ist, steigt die Polarität deutlich an. Neben den London-Wechselwirkungen treten auch Wasserstoffbrückenbindungen auf.⁶⁵ Wie bei den Aminen steigt der Siedepunkt durch die Wasserstoffbrückenbindungen, jedoch hat selbst Diethylenglykoldiethylether auf Grund der hohen molaren Masse schon einen Siedepunkt von 189 °C und einen niedrigen Dampfdruck (1,3 mbar bei 20 °C).⁶⁶ Diethylenglykolalkylether sind somit auch für die chemische CO₂-Absorptionstechnologie, die bei höheren Prozesstemperaturen als die physikalische Absorption stattfindet, geeignet.

6.4 Dynamische Gleichgewichte

Ein System befindet sich in einem dynamischen Gleichgewicht wenn alle reversiblen Zustandsänderungen des Systems konstant bleiben. Der Teilchen-, Druck- und Temperatúraustausch ist in Richtung beider Phasen gleich groß.⁶⁷ Die Differenz des chemische Potentials (Formel 6-2), des Drucks (Formel 6-3) und der Temperatur (Formel 6-4) zwischen den Phasen entspricht dem Wert 0.

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \mu = \text{chemisches Potential} \quad \text{Formel 6-2}$$

$$p_1 = p_2 \quad p = \text{Druck} \quad \text{Formel 6-3}$$

$$T_1 = T_2 \quad T = \text{Temperatur} \quad \text{Formel 6-4}$$

6.4.1 Ternäres Phasengleichgewicht

Im einen Dreikomponentensystem wird das Phasendiagramm in einem gleichseitigem Dreieck dargestellt. Hierbei werden der Druck und die Temperatur konstant gehalten, so dass das Phasendiagramm von den Verhältnissen der jeweiligen Komponente abhängig ist. Die Seiten des Dreiecks stellen die binären Systeme A+B; A+C und B+C dar. Wenn auf den Seiten der Massenanteil der jeweiligen Komponente aufgetragen wird und kann mit dem Abstand zum Eckpunkt mit der reinen Komponente bestimmt werden.

In begrenzt mischbaren Flüssigkeiten kann es zu einer Mischungslücke kommen.⁶⁸ Dieses Phänomen tritt dann auf, wenn das System seine Freie Gibbs-Energie G_M der Mischphase durch die Phasenseparation verringern kann. Die gesamte Freie-Gibbs-Energie des Systems G_S ist ein gewichtetes Mittel der Freie-Gibbs-Energie der gebildeten Phasen G_α und G_β .⁶⁷

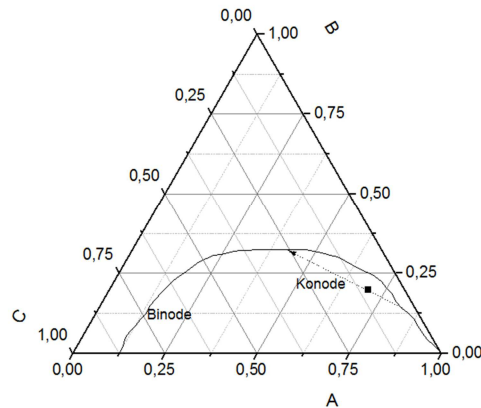


Abbildung 14: Binode und Konode im ternären Phasendiagramm mit Mischungslücke

Ein Beispiel eines ternären Systems mit begrenzt mischbaren Flüssigkeiten ist in Abbildung 14 zu finden. Die Phasengrenzlinie wird als Binode bezeichnet. Oberhalb dieser Linie liegt das System als homogene Phase vor. Unterhalb erfolgt eine Phasenseparation, dabei zerfällt das Gemisch in Phasen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Diese hängen von der Zusammensetzung der jeweiligen Phase ab. Formel 6-5 zeigt die Phasenzusammensetzung bezogen auf den Massenanteil der Phase α bzw. der Phase β .

$$w_{\alpha} = w_A + w_B + w_C \quad \text{bzw.} \quad w_{\beta} = w_A + w_B + w_C$$

Formel 6-5

Befindet sich die Phasenzusammensetzung des Systems in der Mischungslücke, so zerfallen die Phasen entlang einer sogenannten Konode. Die beiden Schnittpunkte der Konode mit der Binode entsprechen der Phasenzusammensetzung der jeweiligen separierten Phase. Über die Steigung der Konode lässt sich auf die Löslichkeit der Komponente in der anderen Phase schließen. Je steiler die Konode ist desto größer ist der Löslichkeitsunterschied. Die Konoden werden experimentell bestimmt, da diese einen Schnittpunkt besitzen können nach der Bestimmung des Schnittpunktes unendlich viele Konoden für das System bestimmt werden.

6.4.2 Chemische Gleichgewichte

Viele chemische Reaktionen sind reversibel und werden sehr stark vom chemischen Gleichgewicht beeinflusst. Die chemische Reaktion findet, unter konstanten Versuchsparametern, statt bis sich in dem System ein dynamisches Gleichgewicht einstellt.

6.4.2.1 Allgemein

Wenn ein System im dynamischen chemischen Gleichgewicht vorliegt, ist die Bildung der Produkte gleich groß wie dessen Rückreaktion zu den Edukten. In der Summe ändert sich daher die Zusammensetzung des Systems nicht. Mit dem Quotienten der Aktivitäten a der Produkte und der Edukte lässt sich die dimensionslose Gleichgewichtskonstante K ermitteln (Formel 6-6).

$$K = \frac{a[\text{Produkt}]}{a[\text{Edukt}]}$$

Formel 6-6

Der Wert der Gleichgewichtskonstante K beschreibt die Lage des Gleichgewichts. Ist der Wert für $K < 1$ liegt das Gleichgewicht auf Seite der Produkte, wenn $K > 1$ auf der Seite der Edukte. Der Wert von K ist temperaturabhängig. Daher hat die Temperatur einen Einfluss auf das Gleichgewicht. Wenn die Reaktion exotherm verläuft sinkt der Wert für K bei steigender Temperatur. Bei endothermen Reaktionen verschiebt sich die Lage des chemischen Gleichgewichts bei steigender Temperatur auf die Seite der Produkte.

Im chemischen Gleichgewicht nimmt die Gibbs-Energie ΔG den Wert 0 an (Formel 6-7).⁶⁹

$$\Delta G = 0$$

Formel 6-7

Für reale Mischungen muss Term $[RT]$ berücksichtigt werden. Um Aussagen zur Temperaturabhängigkeit treffen zu können wird die Standardreaktionsenergie ΔG_R^0 eingeführt. Es ergibt sich Formel 6-8.

$$\Delta G = \Delta G_R^0 + RT * \ln K$$

Formel 6-8

R = allgemeine Gaskonstante (8,314 J/(mol*K))

Die Formel kann nun nach ΔG_R^0 aufgelöst werden, der Term ΔG (Formel 6-7) entfällt im Gleichgewicht (Formel 6-9).

$$\Delta G_R^0 = -RT * \ln K$$

Formel 6-9

Durch die Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten K bei verschiedenen Temperaturen lässt sich unter Annahme, dass die Reaktionsenthalpie ΔH_R^0 in den gewählten Grenzen temperaturunabhängig ist, dieser Wert berechnen. Dieses erfolgt durch die van't Hoffsche Reaktionsisobare (Formel 6-10).⁶⁹ Diese Formel bezieht sich auf isobare Systeme.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H_R^0}{RT^2} \leftrightarrow -\ln K \left\{ \frac{K_2}{K_1} \right\} = \frac{\Delta H_R^0}{R} * \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\} \quad \text{Formel 6-10}$$

Durch die Auftragung von $-\ln K$ gegen $1/T$ erhält man eine Gerade. Die Steigung ist proportional zu ΔH_R^0 . Wenn die Linearität der Steigung nicht mehr gegeben ist, zeigt dieses dass die Temperaturabhängigkeit von ΔH_R berücksichtigt werden muss. Dieses ist auf die Änderung der molaren Wärmekapazität c_p zurückzuführen. Es müsste der Kirchhoffsche Satz (Formel 6-11) berücksichtigt werden.⁶⁷

$$\Delta H_{R;T}^0 = \Delta H_R + \int_{T^0}^T \Delta C_p^0 dT \quad \text{Formel 6-11}$$

Mit einer Form der Gibbs-Helmholtz-Gleichung kann der Zusammenhang der Reaktions-Gibbs-Energie ΔG_R^0 , Reaktionsenthalpie ΔH_R^0 und der Reaktionsentropie ΔS_R^0 beschrieben werden (Formel 6-12).

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T * \Delta S_R^0 \quad \text{Formel 6-12}$$

Wenn die Größen der Reaktions-Gibbs-Energie ΔG_R^0 und Reaktionsenthalpie ΔH_R^0 in Abhängigkeit der Temperatur bekannt sind lässt sich die Reaktionsentropie ΔS_R^0 rechnerisch bestimmen.

6.4.2.2 Einfluss auf das Gleichgewicht

Der Einfluss auf das chemische Gleichgewicht kann durch die Aktivitätsänderung der Produkte bzw. Edukte erfolgen. Am Beispiel der MEA-Carbamatbildung wird dieses näher erläutert. Als erstes muss hierfür die Stöchiometrie der Reaktion betrachtet werden. 2 MEA-Moleküle reagieren mit einem CO_2 -Molekül zu MEA-Carbamat (Abbildung 15).

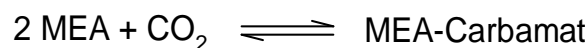


Abbildung 15: Stöchiometrie der MEA-Carbamat-Bildungsreaktion

Es können in Formel 6-6 die Aktivitäten dieser Carbamat-Bildungsreaktion eingesetzt werden. Die Aktivitäten der Edukte werden multipliziert, mit dem stöchiometrischen Faktor 2 wird die Aktivität von MEA potenziert (Formel 6-13).

$$K = \frac{a[\text{MEA} - \text{Carbamat}]}{a^2[\text{MEA}] * a[\text{CO}_2]}$$

Formel 6-13

Um eine möglichst große Produktausbeute zu bekommen sollte das Gleichgewicht auf die Seite des Produkt MEA-Carbamat verschoben werden, die Gleichgewichtskonstante K dementsprechend also möglichst groß sein. Dies kann durch die Erhöhung der Aktivität der Edukte geschehen.⁷⁰ Die andere Möglichkeit ist die Aktivität des MEA-Carbamats gering zu halten. In heterogenen Systemen kann die Produktphase aus dem System entfernt werden. Der Term der Aktivität des MEA-Carbamats geht gegen 0, somit strebt die Gleichgewichtskonstante K gegen unendlich. Es kann sich kein chemisches Gleichgewicht einstellen.

Dieses Phänomen kann beispielsweise bei der CO₂-Absorption in einem kontinuierlichen Blasenreaktor ausgenutzt werden. Die Produktphase des Carbamats wird kontinuierlich abgeführt, gleichzeitig wird der Absorberlösung MEA zugeführt um einen linearen Umsatz zu gewährleisten. Der Einfluss auf das chemische Gleichgewicht wird bei dem Regenerationsschritt des Absorbersystems oft durch den Einsatz eines Strippgases erzielt. Durch die Senkung des Partialdruckes von CO₂ verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des freien Amins MEA.

6.5 Absorptionsrate

Die Absorptionsrate chemischer Absorption wird von vielen Faktoren wie der Reaktionsgeschwindigkeit, den Phasenübergängen und den Diffusionsvorgängen beeinflusst. Die effektive Absorptionsrate eines Systems setzt sich daher aus diesen Parametern zusammen.

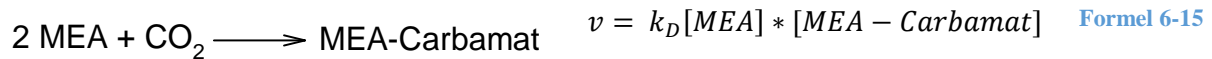
Durch die verfahrenstechnische Prozessführung lassen sich diese Parameter verändern. Auf Stoffmengenstrom \dot{n}_A beispielsweise können durch Erhöhung der Kontaktfläche zwischen dem flüssigen Absorbersystem und dem CO₂-Gasstrom beeinflusst werden, je höher die Kontaktfläche ist desto schneller erfolgt der Stoffaustausch (Formel 6-14).⁶⁹

$$\dot{n}_A = \beta * A * \Delta c_a$$

Formel 6-14

\dot{n}_A = Stoffmengenstrom; A = effektive Stoffübergangsfläche; Δc_a = Konzentrationsdifferenz; β = Stoffübergangskoeffizient

Der Stoffmengenstrom ist in diffusionskontrollierte Reaktionen ein wichtiger Parameter, da die Reaktionsgeschwindigkeit von den Diffusionseigenschaften der Reaktionspartner abhängig ist. Vorausgesetzt, dass die Diffusion nur in Richtung der Flüssigkeit stattfindet, ist die Diffusion von CO₂ in die Flüssigkeit zum Reaktionspartner MEA der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt (Formel 6-15).



Bei konstanter Stoßzahl an der Grenzfläche und der Annahme, dass Dissoziation der Stoßpartner in die Edukte viel langsamer als die in die Produkte ist, ist die Geschwindigkeitskonstante der MEA-Carbamatbildung $k_{\text{MEA-Carbamat}}$ näherungsweise gleich der der diffusionskontrollierten Reaktion k_D (Formel 6-16).

$$k_D \approx k_{\text{MEA-Carbamat}} \quad \text{Formel 6-16}$$

Die Stokes-Einstein-Beziehung zeigt, dass die Beziehung des Diffusionskoeffizienten D_i umgekehrt proportional zur Viskosität η ist (Formel 6-17).⁶⁹ Die temperaturabhängige Viskosität ist daher bei der CO₂-Absorption eine wichtige Stoffgröße.

$$D_i = \frac{k_B * T}{6 * \pi * r_{si} * \eta} \quad \text{Formel 6-17}$$

k_B =Boltzmann-Konstante; r_{si} = hydrodynamische Radius

Mit steigender Temperatur steigt auch der Einfluss der Rückreaktion auf die Geschwindigkeitskonstante des Systems. Die Annahme aus Formel 6-16 kann nicht mehr getroffen werden. Die Reaktion findet nicht mehr nahe der Grenzphase statt, da ein großer Anteil des Carbamats bereits in die Flüssigkeit diffundiert ist. Es wird also das vollständige System betrachtet.

Der Einfluss steigt bis zu einem zweiten Grenzfall, der reaktionskontrollierten Geschwindigkeit. In diesem Grenzfall ist die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls des MEA-Carbamats in Edukte MEA und CO₂ deutlich größer als die der Produktbildung; wie es bei der Desorption bevorzugt wird. Die Geschwindigkeitskonstante des Systems k_R ist für sich schnell einstellende Gleichgewichte von der Gleichgewichtskonstante K

(siehe Abschnitt 6.4.2.1) und der Reaktionsgeschwindigkeit der MEA-Carbamatbildung abhängig (Formel 6-18).⁶⁹

$$k_R = K * k_{MEA_Carbamat}$$

Formel 6-18

In diesem Grenzfall der reaktionskontrollierten Geschwindigkeit gibt es über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten auch eine formale Abhängigkeit Geschwindigkeitskonstante k_R von der Temperatur.⁶⁹

Der Zusammenhang der Stofftransportphänomene und Reaktionskinetik lassen sich mit einer dimensionslosen Kennzahl, der Hatta-Zahl Ha , beschreiben.⁷¹ Die Hatta-Zahl ist als Reaktionsgeschwindigkeit der reinen chemischen Reaktion dividiert durch die Stoffübergangsgeschwindigkeit definiert (Formel 6-19).

$$Ha = \frac{\text{Reaktionsgeschwindigkeit ohne Stofftransporthemmung}}{\text{Stoffübergangsgeschwindigkeit}}$$

Formel 6-19

Der Vorgang des Stoffübergangs lässt sich mit der Zweifilm-Theorie beschreiben.⁷² In dieser Theorie wird angenommen, dass sich an beiden Seiten der Grenzfläche eine Grenzschicht ausbildet. Der Stoffaustausch findet durch Diffusion in der laminaren Grenzschicht statt und lässt sich mit dem 1. Fickschen Gesetz beschreiben (Formel 6-20). Die Stoffstromdichte J ist proportional zum Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung. Hierbei ist der Diffusionskoeffizient D_i die Proportionalitätskonstante.⁶⁹

$$J = \frac{d\dot{n}}{dt * A} = -D_i \frac{\partial c}{\partial x}$$

Formel 6-20

J = Stoffstromdichte; \dot{n} = Stoffmengenstrom; D_i = Diffusionskoeffizient;

∂c = Konzentrationsgradienten; ∂x = Wegstrecke; A = Stoffübergangsfläche

Unter der Näherung, dass sich der Stoffaustausch nur in Richtung der flüssigen Phase stattfindet und die Reaktion die Reaktionsordnung 2 besitzt ergibt sich für die Hatta-Zahl die Formel 6-21.^{73 36}

$$Ha = \frac{\sqrt{D_i * k * \Delta c}}{\beta}$$

Formel 6-21

β = Stoffübergangskoeffizient; k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Δc = Konzentrationsgradient

Mehrphasigen Reaktionen, also chemische Umsetzungen mit vorgelagertem Stofftransport, lassen sich mit der Hatta-Zahl klassifizieren. Die Hatta-Zahl gibt Aufschluss über den Ort an dem die Reaktion stattfindet. Bei Werten unter 0,3 ist die chemische Reaktion deutlich langsamer als der Stofftransport.⁷⁴ Daraus ergibt sich, dass die Reaktion in der Reaktionsphase erfolgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit und der Stofftransport sind in etwa gleich groß, wenn der Wert der Hatta-Zahl zwischen 0,3 und 3 liegt. Die Reaktion findet zum Teil in der Grenzschicht und zum Teil in der Reaktionsphase statt. Bei schnellen Reaktionen liegt der Wert über 3. Die Reaktion findet in der Grenzschicht der beiden Phasen statt, da die Reaktionsgeschwindigkeit größer als der Stoffübergang ist. Ist der Wert viel größer als 3 so spricht man von einer momentanen Reaktion. Die Stoffumwandlung erfolgt kurz nach dem Eintritt in die Grenzschicht.

Wenn die Reaktion hauptsächlich in der Grenzschicht stattfindet ($Ha > 3$), kann also die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Vergrößerung der Stoffübergangsfläche erhöht werden, da der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt der Stofftransport in die Grenzphase ist. Wird die Geschwindigkeit der Reaktion durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bestimmt, wie bei Hatta-Zahlen unter 0,3, erfolgt bei der Vergrößerung der Stoffübergangsfläche keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei schnellen Reaktionen wird der Stoffstromdichte J durch die chemische Reaktion beschleunigt und mit dem Enhancement-Faktor E beschrieben.⁷¹

$$E = \frac{J_{\text{ohne Reaktion}}}{J_{\text{mit Reaktion}}}$$

Formel 6-22

Innerhalb der Grenzschicht liegt keine homogene Konzentration der Eduktkomponenten vor, da diese teilweise bereits zum Produkt umgesetzt wurden. Der Konzentrationsgradient der Edukte wird dadurch erhöht. Durch die Erhöhung dieses Gradienten vergrößert sich auch die Stoffstromdichte und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Je größer die Hatta-Zahl ist, desto größer ist auch der Einfluss des Enhancement-Faktor.

7 Experimentelles

Die verwendeten Chemikalien und Geräte sind im Anhang zu finden.

7.1 Untersuchungen zur Phasenseparation

Zur Untersuchung der Phasenseparation werden die verschiedenen Absorbersysteme evaluiert. Die erste visuelle Betrachtung des Systems erfolgt vor der Absorption. Hierbei wird überprüft, ob eine Phasenseparation schon vor der CO_2 -Aufnahme erfolgt. Anschließend wird CO_2 zu dem System gegeben. Hierzu wurde ein Blasenreaktor nachgestellt. Das Gas wird in einem zylindrischen Gefäß im unteren Bereich eingeleitet. Der Volumenstrom des Gases wird so eingestellt, dass einzelne Gasblasen durch die Flüssigkeit perlen. Nach Erreichen der Massekonstanz wird das System visuell untersucht. Das Augenmerk liegt darauf, ob sich das System trennt. Die CO_2 -Aufnahme wird gravimetrisch bestimmt.

Es wird betrachtet, ob sich eine Phasenseparation einstellt oder ob das System weiterhin homogen vorliegt. Dabei wird zwischen einer flüssig/flüssig und einer fest/flüssig Phasengrenze unterschieden. Die Charakterisierung erfolgt bei angegeben angegebener Temperatur.

Eine weitere Charakterisierung der Phasenseparation des ternären Systems aus MEA, MEA-Carbamat und DEGMBE erfolgt durch eine Trübungstitration.

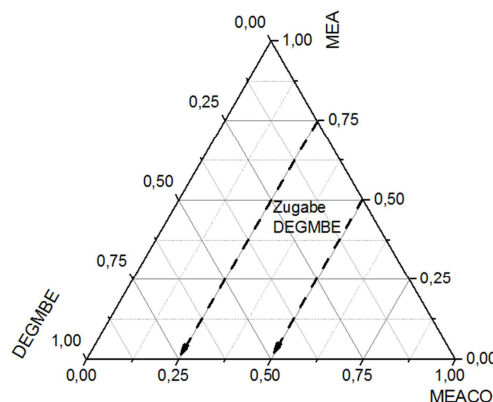


Abbildung 16: Bestimmung der Phasenzusammensetzung des Absorbersystems MEA/MEA-Carbamat/DEGMBE

Es wurden verschiedene Mischungen von MEA und MEA-Carbamat hergestellt und anschließend bei konstantem Druck (1013 mbar) und konstanter Temperatur (25 °C) DEGMBE bis zur Trübung zu dotiert. Außerhalb der Mischungslücke ist keine Trübung durch Emulsionsbildung zu beobachten. Der Verlauf der Phasenzusammensetzung ist in Abbildung

16 mit den Beispielen der Anfangszusammensetzungen 75 m% MEA/25 m% MEA-Carbamat und 50 m% MEA/50 m% MEA-Carbamat dargestellt.

7.2 Bestimmung des Umsatzes und der Absorptionsrate

Zur Bestimmung der Absorptionsrate wird der Umsatz von MEA gegen die Zeit vermessen. Hierbei ist es im Gegensatz zu den Versuchen zur Phasenseparation von entscheidender Bedeutung, dass alle Parameter unverändert bleiben. Dazu wird der nachgestellte Blasenreaktor, um isotherme Parameter zu erhalten, temperiert. Als Reaktorgefäß werden 100 mL Rollrandgläser verwendet. Zur Gaseinleitung wird ein Teflonschlauch benutzt. Es werden Pipettenspitzen auf den Schlauch aufgesteckt.

In den Reaktor werden 50 mL des zu untersuchenden Absorbersystems gegeben. Der Gasaustritt wird dabei so gewählt, dass vom Einlass aus gesehen $\frac{2}{3}$ der Lösung durchströmt werden. Dadurch, dass der Gasstrom nicht die gesamte Waschlösung durchströmt, wird die separierte Carbamatphase nicht erneut durchmischt und kann sich gut abscheiden (Abbildung 17). Eine grobe Abschätzung der effektiven Stoffübergangsfläche ergab einen Wert von $2,5 \text{ cm}^2$ in einem Flüssigkeitsvolumen von 50 cm^3 .

Einer der wichtigsten Parameter ist der konstante Druck bzw. Volumenstrom mit denen das Gas eingeleitet wird. Die Feineinstellung des Volumenstroms erfolgt mit einem Flowmeter. Eine geeignete Einstellung für diesen Reaktor ist ein Volumenstrom von 75 mL/min. Für jeden Messpunkt wird eine einzelne Probe charakterisiert. Es kann daher eine große Probenzahl separat analysiert werden, so dass es zu keiner Fehlerfortpflanzung kommen kann.

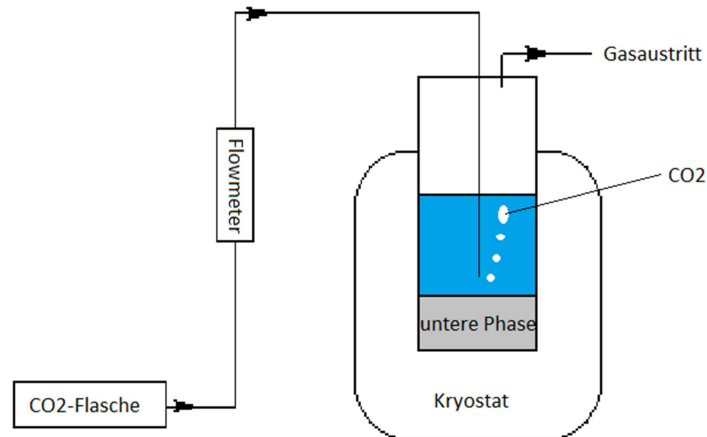


Abbildung 17: Versuchsaufbau des Absorbers

Der Umsatzes X_i wird durch die Abnahme des Edukt MEA bestimmt, zur besseren Veranschaulichung wird der Wert in Prozent angegeben (Formel 7-1).

$$X_i = \frac{n_{i,o} - n_i}{n_{i,o}} * 100\% = 1 - \frac{n_i}{n_{i,o}} * 100\% \quad \text{Formel 7-1}$$

$n_{i,o}$ = eingesetzte Stoffmenge MEA; n_i = noch vorhandene Stoffmenge MEA

Mit der bekannten Masse und dem Massezuwachs der Absorberlösung kann die absorbierte Stoffmenge CO_2 berechnet werden und somit auf den MEA-Umsatz geschlossen werden. Eine Kontrolle erfolgte mittels IR-Spektroskopie. Um dem Masseverlust bei der Trennung der beiden Phasen zu verhindern wird das gesamte System gewogen. Bei nicht vollständigen Umsatz reagiert das gelöste CO_2 mit dem vorhandenen MEA, so dass der Anteil physikalisch gelösten CO_2 gering ist. Selbst in reinen DEGMBE, wie es bei nahezu vollständigem Umsatz vorliegt, wurde experimentell nur ein CO_2 -Massenanteil von 0,6 % bei 25 °C und 0,3 % bei 50 °C ermittelt. Die Masse des physikalisch gelösten CO_2 wird daher bei der Berechnung des Umsatzes vernachlässigt.

Um vom Umsatz auf die Absorptionsrate schließen zu können wird die Reaktionszeit als weitere Prozessgröße hinzugezogen und der Massezuwachs in Abhängigkeit von der Begasungszeit bestimmt. Es ist nun möglich den ermittelten Umsatz gegen die Zeit aufzutragen.

Die Stoffstromdichte J ist durch die Stoffübergangsfläche A und Verweilzeit t so gewählt (siehe Formel 6-20), dass die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Diffusion des CO_2 in die Grenzphase abhängt. Es konnte gezeigt werden, dass die Absorptionsrate bei Erhöhung der Stoffstromdichte sich ebenfalls erhöht. Da dieser Effekt nur bei Hatta-Zahlen größer 3 einen starken Einfluss auf die Absorptionsrate ausübt, kann davon ausgegangen werden, dass die Hatta-Zahl im Absorbersystem größer als 3 ist (siehe Formel 6-21). Diese Aussage deckt sich mit den Beobachtungen der Reaktion. So ist visuell erkennbar, dass das Carbamat in unmittelbarer Nähe zur CO_2 -Gasblase ausfällt. Ab einem bestimmten Umsatz (absorbersystemabhängig) kommt es zu Emulsionsbildung. Es ist weniger freies MEA vorhanden und der Reaktionsort verschiebt sich von der Grenzphase in die Flüssigphase. Die maximal experimentell ermittelte effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} beträgt $2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. Ein typischer Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einer nahezu rein diffusionskontrollierten Reaktion ist 10^9 s^{-1} .⁷⁵ Die Abschätzung der Hatta-Zahl zeigt dennoch, dass die Diffusion stark die Geschwindigkeit beeinflusst. Durch Variation eines Parameters, wie die Aminkonzentration und verbundener Viskositätsänderung, kann dessen Einfluss auf das System analysiert werden (Formel 6-17).

Die Änderung der Temperatur nimmt sowohl Einfluss auf die Viskosität und somit auf den Diffusionskoeffizienten D_i als auch auf die Gleichgewichtskonstante. Da das Hauptaugenmerk der Arbeit auf der Entwicklung eines energieeffizienteren Absorbersystems durch Phasenseparation einer reinen Carbamatphase liegt, wird zur Optimierung eines geeigneten Absorbersystems der Gesamteinfluss auf das System betrachtet. Zum kinetischen Vergleich einzelner Parametereinflüsse auf die verschiedenen Absorbersysteme wird das System 30m%MEA/70m%DEGMBE bei 25 °C und mit einem CO_2 -Partialdampfdruck von 1 bar als Standard festgelegt. Durch den Vergleich mit dem Standardsystem kann ein geeignetes System für nähere Analysen generiert werden. Die Änderung der effektiven Stoffübergangsfläche A durch die Temperatur und Viskositätsänderungen wird nicht berücksichtigt.

Bei einer technischen Anwendung sollte die CO_2 -Absorption möglichst hoch sein, daher wird der Bereich des Systems mit dem Standardsystem verglichen, welches einer Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung verläuft. Um den vollständigen kinetischen Verlauf abbilden zu können wird bevorzugt der Umsatz gegen die Zeit aufgetragen (Beispiel: Abbildung 18). Im Folgenden wird dieses als Absorptionsrate bezeichnet (Formel 7-2).

$$\text{Absorptionsrate} = \frac{\text{Umsatz}}{\text{Zeit}}$$

Formel 7-2

Die lineare Steigung am Anfang der Funktion ist direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Ein Vergleich der Absorptionsrate mit dem Standardsystem entspricht folglich auch einem direkten Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Dieses wird in Folge als linearer Bereich der Absorptionsrate bezeichnet.

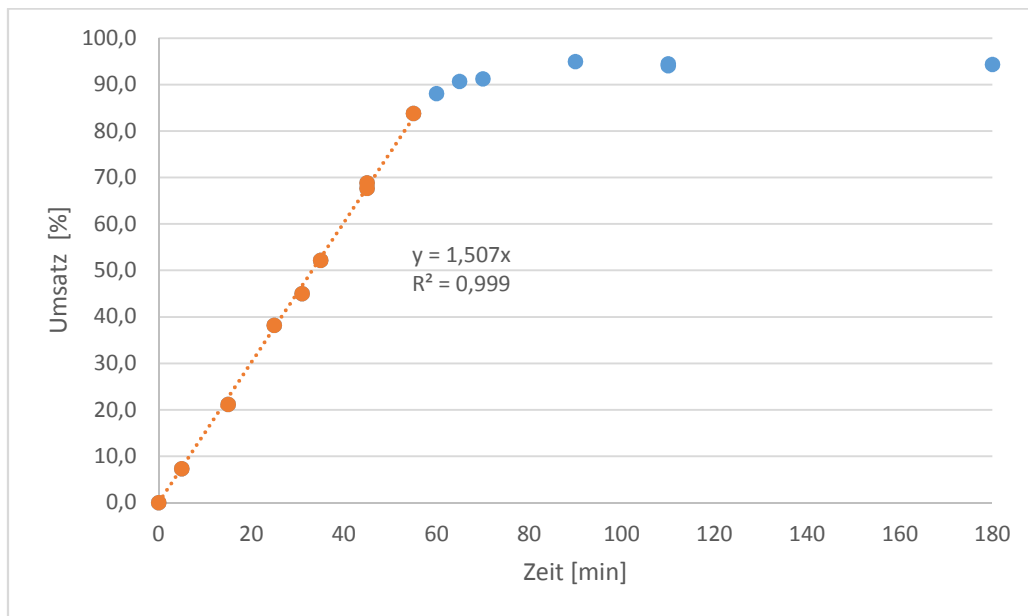


Abbildung 18: Absorptionsrate von als Standard festgelegtem Absorbersystem 30 m%MEA/70 m%DEGMBE

Die Hatta-Zahl zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Stoffstromdichte J abhängig ist. Die Absorptionsraten kann daher deutlich erhöht werden, indem man die Oberfläche zwischen der gas/flüssig Grenzphase vergrößert. Dieses kann verfahrenstechnisch beispielsweise durch Sprühreaktoren oder effektiver CO_2 -Verteilung im Blasenreaktor erfolgen.

Durch die Änderung eines Parameters wie die Temperatur oder die Änderung der Aminkonzentration wird die Abhängigkeit des Systems auf die Absorptionsrate ersichtlich. Ein geeignetes Absorbersystem mit einer hohen Absorptionsrate kann entwickelt und optimiert werden.

7.3 Bestimmung der thermodynamischen Potentiale des Systems

Die Bestimmung der thermodynamischen Potentiale erfolgt in einem Temperaturintervall von 25 °C bis 120 °C mit dem in vorherigen Abschnitt beschriebenen Versuchsaufbau. Bei höheren Temperaturen muss der Aufbau verändert werden. Der Kunststoffschlauch wird durch einen Stahleinlass ohne Pipettenspitze ersetzt. Ein Vergleich der Absorptionsraten erfolgt daher nur bis zu einer Temperatur von 120 °C, dies sollte auch für die technische Anwendung ausreichend sein. Die Bestimmung des Maximalumsatzes erfolgt wieder rechnerisch über den Massezuwachs. Da es bei Temperaturen über 120 °C zur Verdampfung des MEA kommt, wird der Wert der den größten Umsatz erzielt betrachtet. Zwar kondensierte die verdampfte Flüssigkeit in dem System, dennoch verloren die Proben geringfügig an Gewicht (bis zu 0,5 m%).

7.4 Untersuchungen zum Wassereinfluss

Zur Untersuchung des Wassereinflusses wurde zu einem 30 m% MEA/70 m% DEGMBE-Gemisch ein bestimmter Anteil an Reinstwasser zu dotiert. Anschließend wurde die Probe mit CO₂ bis zur Massekonstanz umgesetzt. Die Auswertung der Phasentrennung erfolgte visuell. Der Anteil des Wassers in den einzelnen Phasen wurde infrarotspektroskopisch, mittels Brechungsindex und mittels TOC-Gehalt charakterisiert. Zudem wurden die Volumenanteile der jeweiligen Phasen aufgenommen. Hierzu wird die Höhe des Gesamtsystems mit einem Lineal in mm ermittelt und als 100 v% angenommen. Durch die Ermittlung der Höhe der Einzelphasen kann dann rechnerisch der Volumenanteil bestimmt werden.

7.5 Aufbau des Absorbers und Desorbers zur Bestimmung der Rezyklierbarkeit

Unter Rezyklierbarkeit wird hier der Kreislauf von Kohlendioxid-Absorption und -Desorption der Absorberlösung verstanden. Zur Untersuchungen der Rezyklierbarkeit wurde bei dem Absorptionsprozessschritt eine 500 mL Gaswaschflasche nach Drechsel mit Gaseinleitungssystem und Filterplatte verwendet. Der konstanten CO₂-Gasströme wurde mit einem Flowmeter generiert. Der Volumenstrom betrug 300 mL/min, welches ungefähr zur gleichen Absorptionsrate wie bei den Versuchsaufbau in Abschnitt 7.2 führt. Die

Bestimmung des Umsatzes und der Absorptionsrate erfolgt wieder durch den Massezuwachs des Systems in Abhängigkeit von der Zeit.

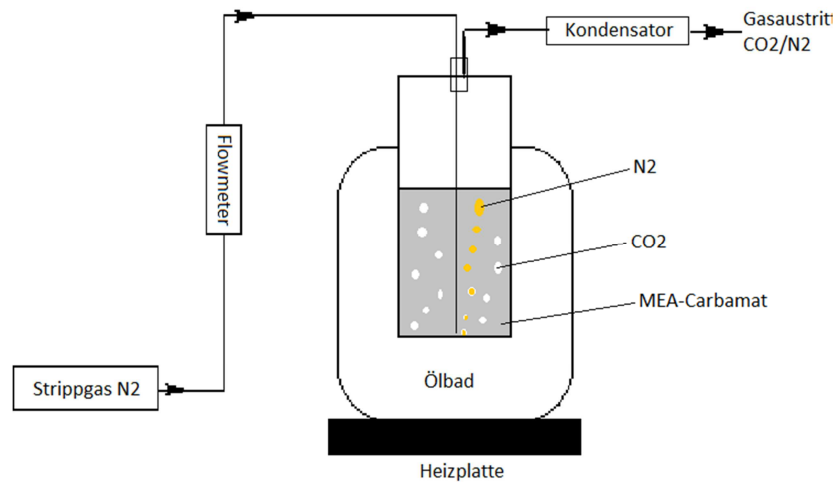


Abbildung 19: Versuchsaufbau des Desorbers

Im Verfahrensschritt der Desorption wird der Einlassstutzen der Gasflasche durch ein Y-Stück ersetzt. Hierdurch wird ein Stahleinlass geführt, durch welches die Absorberlösung mit einem N₂-Strom gestrippt wird (Abbildung 19). Der Volumenstrom beträgt 350 mL/min. Auf den zweiten Stutzen des Y-Stück wird eine luftgekühlte Kondensationsbrücke angebracht. Die Desorption der Carbamatphase erfolgt bei einer Temperatur von 140 °C. Die Charakterisierung geschieht gravimetrisch über den CO₂-Masseverlust gegen die Zeit.

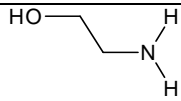
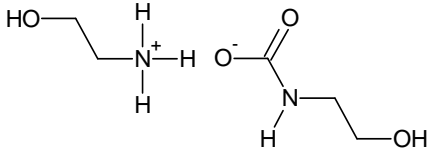
7.6 Titration

Die Titration gibt Aufschluss über die Reinheit des MEA-Carbamats und dient zur Bestimmung des pK_s -Wertes. Als Maßlösung wurde eine 1 molare wässrige Salzsäurelösung eingesetzt. Die zu analysierenden Lösungen hatten eine Konzentration von ca. 1 m% Carbamat. Durch den graphischen Verlauf der pH- und Leitfähigkeitswerte, den Verbrauch der Maßlösung und den Einwaagen konnten die Titrations anschließend ausgewertet werden. Zur Bestimmung des Titors der Maßlösung wurde getrocknetes Natriumcarbonat p.a. (Merck) eingesetzt.

7.7 Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) und Gesamter gebundener Stickstoff (TNb)

Durch die Absorption des CO₂ verschiebt sich das Stickstoff-Kohlenstoff-Verhältnis der Absorberlösung, weshalb die TOC-TNb-Messungen zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung verwendet werden kann (Tabelle 2). Des Weiteren dient die Analyse zur Reinheitsbestimmung des Carbamats.

Tabelle 2: Massenverhältnisse N:C von MEA und MEA-Carbat

| Stoff | N:C-Verhältnis |
|--|-------------------|
|  | N:C = 0,583 (m/m) |
|  | N:C = 0,466 (m/m) |

Um in den Messbereich des TOC-TNb-Analysators zu gelangen wird die Probe ca. 1 zu 250 oder 1 zu 2500 mit Reinstwasser verdünnt. Es soll dadurch erreicht werden, dass die obere Bestimmungsgrenze des Gerätes von 50-5000 mg/L für Kohlenstoff bzw. 10-100 mg/L für Stickstoff nicht überschritten wird. Auf Grund der großen Verdünnung wird angenommen, dass die Gesamtdichte der Dichte von Wasser entspricht und somit 1000000 mg pro Liter beträgt. Somit kann der Massenanteil w von Kohlenstoff bzw. Stickstoff mit der Formel 7-3 beschrieben werden.

$$w = \frac{m(\text{Element})}{m(\text{Gesamt})} * 100 \text{ m\%}$$

Formel 7-3

Da der Massenanteil für die eingesetzte Phase ermittelt werden soll, muss der Verdünnungsfaktor definiert werden. Der Verdünnungsfaktor V_{TOC} wird wie folgt beschrieben (Formel 7-4).

$$V_{TOC} = \frac{m(\text{Einwaage})}{m(\text{Einwaage}) + m(\text{Wasser})}$$

Formel 7-4

Durch die Division der Formel des Massenanteils w durch den Verdünnungsfaktor V_{TOC} kann nun der Massenanteil der Phase x bestimmt werden.

$$x = \frac{m(\text{Element})}{m(\text{Gesamt}) * V_{TOC}} * 100 \text{ m\%}$$

Formel 7-5

Für MEA kann der Massenanteil w über die Formel 7-3 und der bekannten molaren Masse (61,08 g/mol) ermittelt werden. Für Kohlenstoff beträgt dieser $w_{(C)} = 39,3 \text{ m\%}$ und für Stickstoff $w_{(N)} = 22,9 \text{ m\%}$. Durch die Analyse von MEA und den theoretischen Werten kann ein Korrekturfaktor F_{TOC} für den TOC-Analysator bestimmt werden, welcher anschließend mit dem Messergebnis multipliziert werden kann. F_{TOC} ist wie folgt definiert (Formel 7-6).

$$F_{TOC} = \frac{1}{\frac{w_{ist}}{w_{soll}}}$$

Formel 7-6

Für den TOC-Analysator wurde eine Mehrfachbestimmung mit MEA durchgeführt. Die erhaltenen Messwerte werden nach Formel 7-5 in den jeweiligen Massenanteil umgerechnet. Anschließend werden die Werte mit dem Ausreißertest nach Grubbs kontrolliert. Für den Massenanteil $w_{(C)}$ ergeben sich folgende Werte (Tabelle 3).

Tabelle 3: TOC-Analyse von MEA zur F_{TOC} -Bestimmung von Kohlenstoff

| Messung | Kohlenstoff [m%] | Abweichung von Mittelwert |
|--|------------------|---------------------------|
| 1 | 39,51 | 0,39 |
| 2 | 39,56 | 0,34 |
| 3 | 39,96 | 0,06 |
| 4 | 40,17 | 0,27 |
| 5 | 40,14 | 0,24 |
| 6 | 40,08 | 0,18 |
| 7 | 39,88 | 0,02 |
| 8 | 39,90 | 0,00 |
| Mittelwert | 39,90 | |
| Standardabweichung | 0,23 | |
| Prüfgröße | 1,15 | |
| n=8 ; 3 σ (99,73 %) | 2,35 | |

Die Bestimmung des Korrekturfaktors F_{TOC} erfolgt nun mit dem Mittelwert des Kohlenstoffmassenanteils nach Formel 7-7.

$$F_{\text{TOC}}(C) = \frac{1}{\frac{39,90 \text{ m\%}}{39,33 \text{ m\%}}} = 0,986 \quad \text{Formel 7-7}$$

Die Bestimmung des Stickstoffanteils ergab folgende Werte (Tabelle 4). Durch die sehr geringe Standardabweichung und die Kontrollen mit dem Ausreißertest nach Grubbs wurde eine 5-fach-Bestimmung als ausreichend angesehen.

Tabelle 4: TOC-Analyse von MEA zur F_{TOC} -Bestimmung von Stickstoff

| Messung | Stickstoff [m%] | Abweichung von Mittelwert |
|----------------------------|-----------------|---------------------------|
| 1 | 19,28 | 0,00 |
| 2 | 19,16 | 0,13 |
| 3 | 19,32 | 0,03 |
| 4 | 19,42 | 0,13 |
| 5 | 19,25 | 0,03 |
| Mittelwert | 19,28 | |
| Standardabweichung | 0,08 | |
| Prüfgröße | 1,49 | |
| n=5 ; 3 σ (99,73 %) | 1,78 | |

Der Korrekturfaktors $F_{\text{TOC}}(N)$ beträgt

$$F_{\text{TOC}}(N) = \frac{1}{\frac{19,28 \text{ m\%}}{22,93 \text{ m\%}}} = 1,189 \quad \text{Formel 7-8}$$

Der Korrekturfaktors F_{TOC} wird nun mit den Ergebnissen des Kohlenstoffmassenanteils des TOC-Analysators multipliziert, wodurch man das Ergebnis des Massenanteils der Probe erhält. Bei der Zusammenfassung der Formeln wird für die Gesamtmasse direkt der Wert $1 \cdot 10^6 \text{ mg/L}$ eingesetzt. Somit kann das in der Einheit [mg/L] ausgegebene Messergebnis, direkt in Formel 7-9 eingesetzt werden um den Massenanteil x des untersuchten Elements zu erhalten.

$$x = \frac{m \left[\frac{mg}{L} \right]}{10^6 \left[\frac{mg}{L} \right] * V_{TOC}} * 100 \text{ m\%} * F_{TOC}$$

Formel 7-9

7.8 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Zur Identifikation des Carbamats werden NMR-Spektren aufgenommen. Die Messungen wurden in dem trockenen, deuterierten Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO-d₆) durchgeführt. Im Gegensatz zum Lösungsmittel D₂O, kann es nicht zur Hydrolyse des Carbamats kommen. Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei einer Frequenz von 300 MHz, die ¹³C-NMR bei 75 MHz durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Software SpinWorks 4.

7.9 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Eine energetische Analyse des Carbamats erfolgt über DSC-Thermogramme. Hierbei wurde die Probe erst auf -80 °C abgekühlt und anschließend bis auf 200 °C erhitzt. Die konstante Heizrate beträgt 10 °C pro Minute. Die gebildeten Gase wurden mit einem Stickstoffinertgasstrom von 20 mL pro Minute abgeführt. Zur Fehlerabschätzung wurde die Probe 3-fach bestimmt. Das Thermogramm wird in „endo up“ dargestellt. Endtherme Reaktionen werden also als positiver Peak dargestellt.

7.10 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Proben wurden in der Thermogravimetrischen Analyse von der Starttemperatur von 40 °C kontinuierlich mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute bis zur Endtemperatur von 300 °C erhitzt. Die entstandenen Gase werden mit einem Stickstoffinertgasstrom von 60 mL pro Minute abgeführt. Von dem Masseverlust wurde in einer geräteinternen Software die Ableitung gebildet um einen deutlicheren Verlauf des unterschiedlich großen Masseverlustes erkennen zu können.

7.11 Viskosität

Die Viskosität eines Systems hat große Einflüsse auf die durch Konzentrationsunterschiede entstehende Diffusion und den Gasübergang in das System, daher wird diese in der Arbeit bestimmt. Die kinematische Viskosität wurde nach Ubbelohde charakterisiert. Die Temperatureinstellung erfolgte in einem Wasserbad. Es wurde für die noch nicht umgesetzten Absorbersysteme eine 10-fach-Bestimmung durchgeführt. Für die bereits teilweise umgesetzten Systeme erfolgte eine 5-fach-Bestimmung. Das System wird dadurch eine kürzeren Zeit der Temperatur von 50 °C auszusetzen. Anschließend wurden die Werte mit einem Ausreißertest nach Grubbs überprüft.

Die dynamische Viskosität wurde mittels Rheometer und einer „plate & plate geometrie“ evaluiert.

7.12 Volumenanteilsbestimmung

Zur Bestimmung des Verlaufs der Volumen wurde die jeweilige Phase, durch die Ermittlung der Gesamthöhe des Systems und der Höhe der Einzelphasen, berechnet. Dieses erfolgte mit einem Lineal, welches an der Außenwand des Glasgefäßes des Systems angebracht wurde. Hierbei wurde die Gesamthöhe als 100 v% angesehen, rechnerisch wurden so die Volumenanteil der Einzelphasen über ihre Höhe im Bezug zur Gesamthöhe betrachtet.

7.13 Leitfähigkeit

Verfahrenstechnische Prozesse lassen sich oft gut über den Wert der Leitfähigkeit regeln. Diese wurde daher über den Absorptionsprozess aufgenommen. Ebenso kann die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des MEA-Carbamat dargestellt werden.

7.14 Brechungsindex

Wie die Leitfähigkeit lässt sich ein verfahrenstechnischer Prozess gut über den Brechungsindex steuern. Daher wurde der Brechungsindexverlauf der CO₂-Aufnahme dargestellt. Von der internen Software wurde nach einer 5-fach-Bestimmung der Mittelwert ausgegeben.

7.15 Dichte

Eine weitere wichtige Prozessgröße ist die Dichte des MEA-Carbamats. Zur Bestimmung dieser wurde ein Pyknometer eingesetzt. Die Charakterisierung des tatsächlichen Volumens des Pyknometers erfolgte durch auf 50 °C temperiertes Reinstwasser und einer 5-fach-Bestimmung. Anschließend wurden die Werte mit dem Ausreißertest nach Grubbs kontrolliert.

7.16 Infrarotspektroskopie (IR)

Die infrarotspektroskopische Untersuchung bietet ein Mittel zur Identifikation des Carbamats. Des Weiteren kann durch die Aufnahme der Spektren bei verschiedenen Umsätzen der Verlauf gut evaluiert werden, da eine qualitative Aussage zur Phasenzusammensetzung getroffen werden kann.

7.17 Elementaranalyse

Eine weitere Reinheitsbestimmung erfolgte durch die Elementaranalyse. Es konnte der Kohlenstoff-, der Stickstoff- und Sauerstoffanteil ermittelt werden. Es wurde eine 3-fach Bestimmung durchgeführt.

8 Ergebnisse und Diskussion

8.1 Charakterisierung des Referenzsystems Monoethanolamin/Wasser

Als erstes wurde das konventionelle System 30 m% MEA in Wasser untersucht. Durch die Charakterisierung dieses Systems kann anschließend ein Vergleich mit den neu entwickelten Systemen erfolgen. Hierzu wurde dieses Absorbersystem mit CO_2 begast und infrarotspektroskopisch untersucht (Abbildung 20). Das Spektrum weist auf die Bildung eines Carbamats hin (siehe Abschnitt 8.3.1.4). Besonders zu beachten sind die Banden der NH_3^+ -Deformationsschwingung und der Peak der ionisierten Carboxylat-Gruppe zwischen 1600 und 1300 cm^{-1} . Diese sind identisch mit den Banden des Carbamats. Die breite Schwingung der OH-Valenzschwingung des Wassers hat das Maximum bei 3241 cm^{-1} . Im Gegensatz zum reinen Carbamat ist diese intensiver als die benachbarte CH_2 -Schwingung (Doppelpeak bei ca. 2942 und 2866 cm^{-1}).

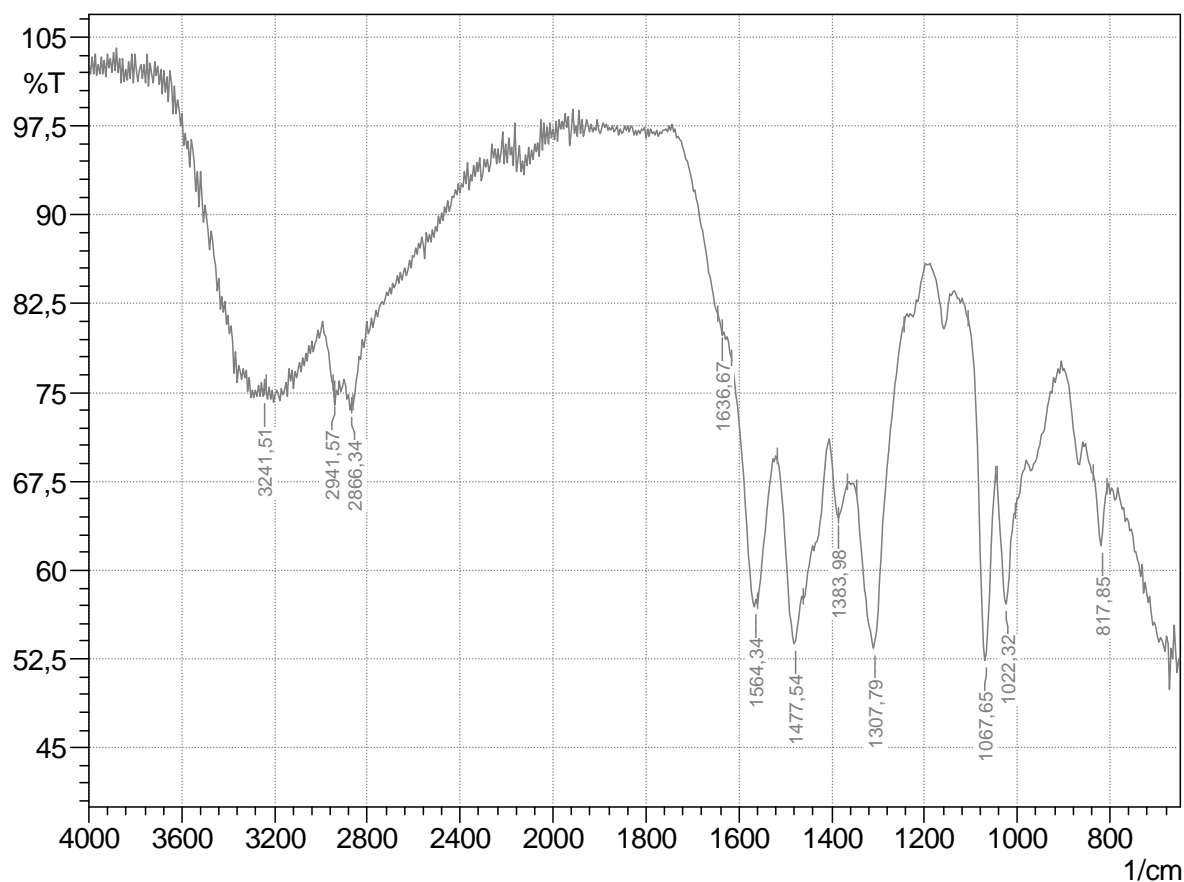


Abbildung 20: IR-Spektrum MEA-Carbamat in Wasser

Zudem wurde der Masseverlauf der CO₂-Absorption gegen die Zeit aufgenommen. Aus dem Massezuwachs konnte anschließend der Umsatz des Absorbersystems errechnet werden (Abbildung 21). Hierbei wird angenommen das MEA und CO₂ in einem Verhältnis von 1 zu 2 zum Carbamat reagieren, was durch das IR-Spektrum bestätigt wird. Bei niedrigeren pH-Werten kann es zur Hydrolyse des MEA-Carbamats zu dem entsprechenden Hydrogencarbonat kommen. Durch diese Reaktion kann ein Umsatz von über 100 % erfolgen, da bei der Bildung des Hydrogencarbonats ein MEA-Molekül mit einem CO₂-Molekül reagiert. Die Stöchiometrie ändert sich dementsprechend von 2:1 bei der Carbamatbildung zu 1:1 bei der Bildung des Hydrogencarbonats (siehe Abschnitt 6.2.)

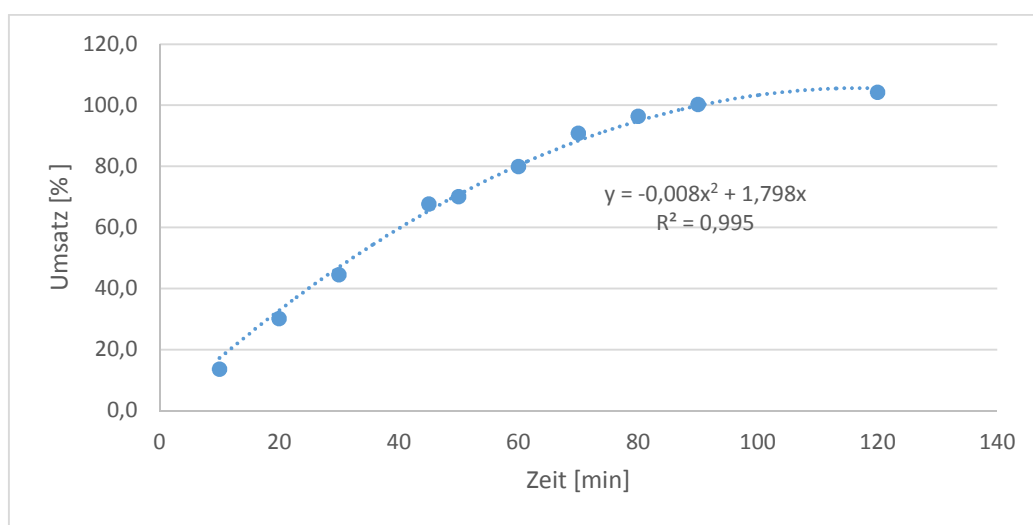


Abbildung 21: Verlauf des Umsatzes des 30 m% MEA/H₂O bei der CO₂-Absorption bei 25 °C

Der Verlauf der CO₂-Aufnahme lässt sich mit einem Polynom 2ter Ordnung beschreiben. Die Viskositätserhöhung durch die Carbamatbildung (siehe Abschnitt 8.3.1.8) spiegelt sich wider, so dass keine Linearität der Absorptionsrate gegeben ist. Da die CO₂-Absorption am Ende der Versuchsreihe nur noch minimal ist und für die technische Anwendung keine Relevanz besitzt wurde die Reaktion bei einem Umsatz von 104 % abgebrochen. Über den gesamten Verlauf der Absorption ist die Lösung homogen. Durch die Aufnahme der Leitfähigkeit während der Absorption lässt sich diese Homogenität des Systems zeigen (Abbildung 22).

8 Ergebnisse und Diskussion

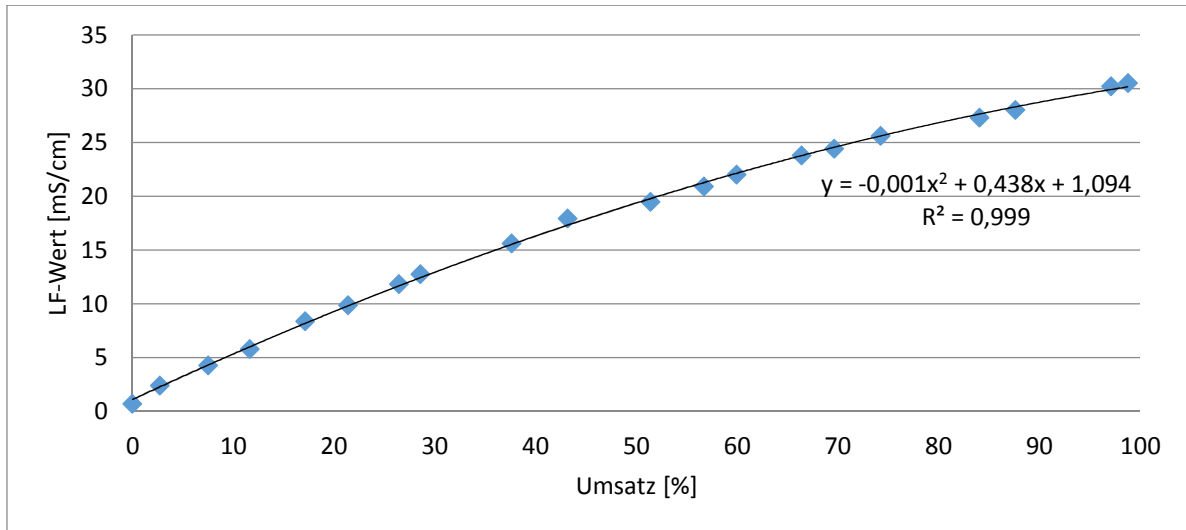


Abbildung 22: Leitfähigkeitsverlauf bei der CO₂-Absorption in 30%iger wässrigen MEA-Lösung

Mit steigendem Umsatz und somit steigender MEA-Carbamatkonzentration steigt auch die Leitfähigkeit an; es sind keine Unstetigkeit oder ein maximaler Wert, welcher auf eine Phasenseparation hinweisen würde, erkennbar. Wie die Funktion des Umsatzes gegen die Zeit lässt sich auch die Leitfähigkeit mit einem Polynom 2ter Ordnung beschreiben.

Die energetische Betrachtung des Systems erfolgt mittels DSC (Abbildung 23). Hierzu wurde ein Absorbersystem mit 106 % Umsatz eingesetzt. Es wurde zur Fehlerabschätzung eine dreifach-Bestimmung durchgeführt.

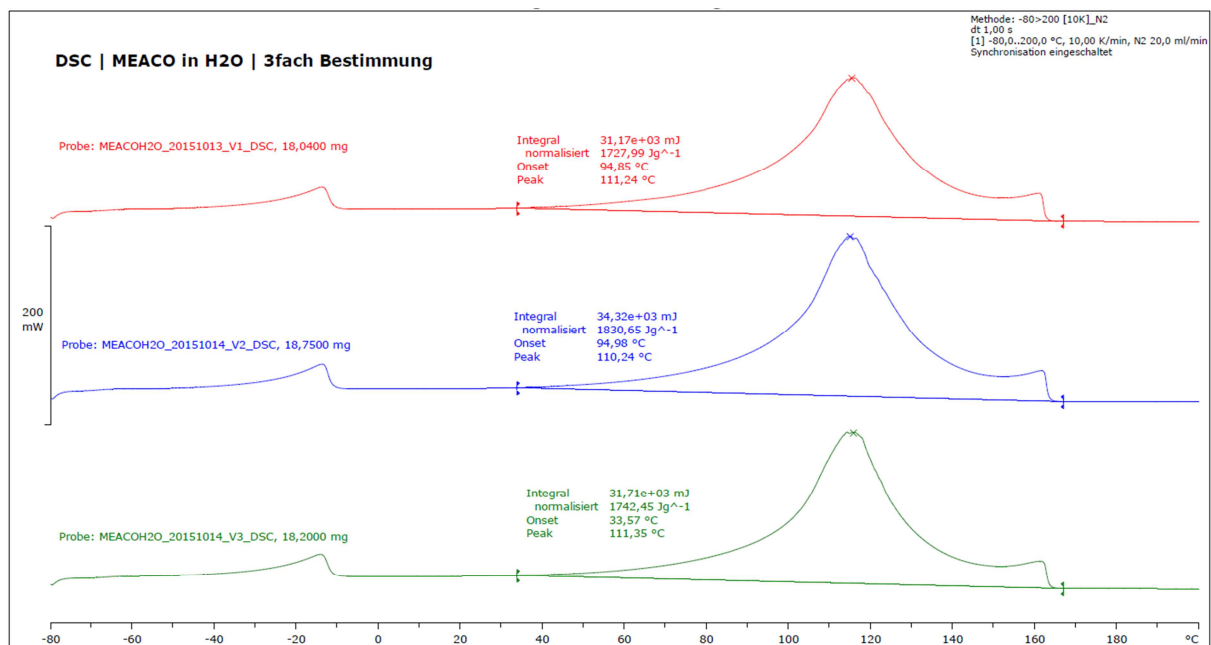


Abbildung 23: DSC-Analyse des konventionellen wässrigen MEA-Systems; endo up

In dem Thermogramm zeigt der Peak bei -15 °C die Schmelzenthalpie des zuvor festen Absorbersystems. Durch das Carbamat ist der Schmelzpunkt des Wassers erniedrigt. Anschließend folgt der Peak der sowohl die Verdampfung des Wassers, als auch die Desorption des CO₂ sowie den Verdampfungspeak des freigesetzten MEA beinhaltet. Der Mittelwert der Maxima beträgt 110,9 °C bei einer Standardabweichung von 0,5 °C. Die Auswertung der Peakfläche ergab einen Mittelwert von 1767 J/g bei einer Standardabweichung von 45 J/g. Wenn man nun das System analysiert, kann man mit Hilfe der Literaturwerte die energetische Betrachtung der Einzelwert vornehmen (Tabelle 5). Der Wert der CO₂-Desorption aus MEA-Carbamat stammt von der Auswertung der energetischen Analyse des isolierten Carbamats (siehe 8.3.1.6).

Tabelle 5: Energetische Betrachtung des konventionellen MEA/H₂O-Systems

| | | | |
|--|-------|-----------------------|---------------------------|
| Gesamt | 1728 | J/g | Energetischer Aufwand [%] |
| Gesamt | 16814 | kJ/kg CO ₂ | 100 |
| MEA-Verdampfung pro kg CO ₂ ⁷⁹ | 2741 | kJ/kg CO ₂ | 16,3 |
| Desorption + H ₂ O Verdampfung | 14074 | kJ/kg CO ₂ | |
| Desorption (siehe 8.3.1.6) | 1957 | kJ/kg CO ₂ | 11,6 |
| Verdampfung H ₂ O | 12117 | kJ/kg CO ₂ | 72,1 |

Diese Untersuchung zeigt, dass bei der Regeneration der wässrigen Absorberlösung die meiste Energie für die Verdampfung des Wassers, aber nur etwa 10 % für die Desorption des CO₂, verbraucht wird. Bei einem Umsatz von 106 % (bezogen auf die 2:1 Stöchiometrie) werden pro kg CO₂ auch 6,11 kg Wasser verdampft. Wenn man die Verdampfungsenergie von 6,11 kg Wasser bei 120 °C aus dem Literaturwert errechnet liegt dieser sogar noch ca. 10 % höher als der ermittelte Wert.

Ein Grund der Abweichung ist der Umsatz. In dem System liegt nicht nur das MEA-Carbamat, sondern auch das MEA-Hydrogencarbonat vor. Die Desorptionstemperatur und somit auch die Energie die aufgebracht werden muss, sind geringer als bei dem Carbamat, mit dessen Wert gerechnet wurde. Zudem ist Verdampfungsenergie temperaturabhängig, somit verändern sich diese während der Analyse. Diese Untersuchung zeigt trotzdem sehr deutlich, dass der Anteil der Wasserverdampfung mit Abstand am Größten ist.

8.2 Einfluss der Lösungsmittel auf die Phasentrennung

Das in Abschnitt 8.1 beschriebene MEA/Wasser-System ist ein homogenes Absorptionssystem. Um die Zielsetzung der Promotion, ein Verfahren mit einer CO_2 -reichen Phase innerhalb des Absorptionsprozess zu erreichen, muss ein Lösungsmittel gefunden werden, welches bei der Absorption ein heterogenes System bildet. Dadurch muss nur ein Teil der ursprünglichen Absorberlösung zur Desorption des CO_2 erhitzt werden und man erhält ein im Vergleich zum Standardprozess energetisch günstigeres Verfahren. Es wurden verschiedene Lösungsmittel der Klasse der Diethylenglykole untersucht. Als geeignete Amine wurden MEA und DEA gewählt. Die Mischung des Lösungsmittels und dem Amin wird nach der Umsetzung mit CO_2 auf die Phasentrennung untersucht.

8.2.1 Diethanolamin in Diethylenglykolmonoethylether (DEGMEE) und Diethylenglykoldiethylether (DEGDDEE)

Als erstes wurde der Einfluss von einer Mischung aus DEGMEE und DEGDDEE und dem Amin DEA untersucht. Aus den verschiedenen Mischungsverhältnissen der Einzelkomponenten wurde ein Phasendiagramm erstellt (Abbildung 24). Die Auswertung der erfolgt visuell. Das Diagramm zeigt einen großen Bereich in dem ein heterogenes Gemisch vorliegt.

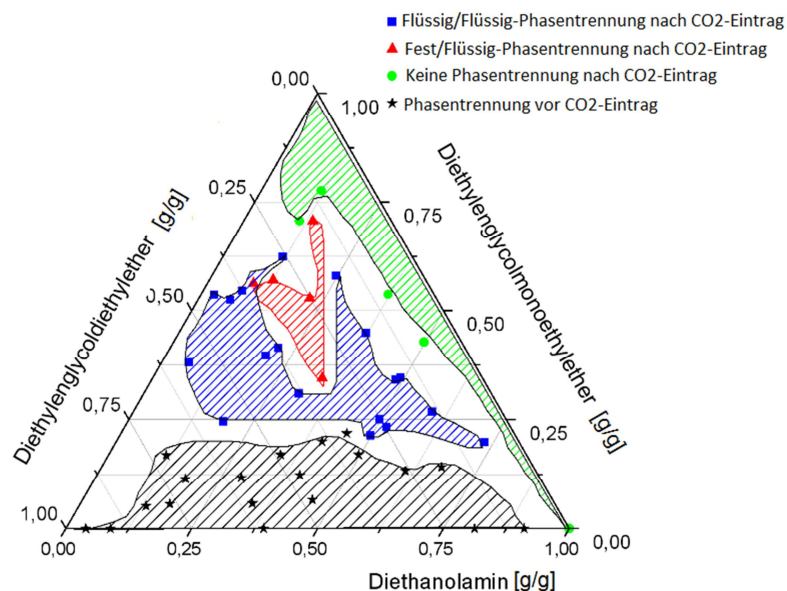


Abbildung 24: Ternäres Phasendiagramm DEA/DEGMEE/DEGDDEE

Aus dem Diagramm wird deutlich, dass ein hoher DEGDDEE-Anteil und ein geringer Anteil an DEGMEE eine Phasentrennung vor dem Absorptionsprozess bewirkt. Ist jedoch der Anteil an

DEGMEE zu hoch so erfolgt selbst nach der CO₂-Aufnahme keine Trennung der Phasen und das System bleibt homogen. Für die Regeneration des Systems müsste dann das gesamte System thermisch behandelt werden. Eine Phasentrennung nach dem Absorptionsschritt erfolgt in dem mittleren Bereich des Diagrammes, also in dem Bereich wo keine der Einzelkomponenten einen sehr großen Anteil besitzt. Hierbei werden zwei Bereiche der Trennung unterschieden, die flüssig/flüssig und die fest/flüssig Trennung. Die DEA-Carbamat-Phase sollte für die Desorption möglichst rein sein, daher wird die fest/flüssig Trennung bevorzugt. Ein Verbleib des freien Amins in der separierten Phase ist hierbei auch geringer, da diese Kristallin ausfällt und das freie DEA in der flüssigen Phase verbleibt. Ein geeignetes System wäre beispielsweise eine Mischung DEA/DEGMEE/DEGDDE von 25/50/25.

8.2.2 Monoethanolamin in Diethylenglykolmonoethylether (DEGMEE) und Diethylenglykoldiethylether (DEGDDE)

Bei der Mischung des Amins MEA mit den Lösungsmitteln DEGMEE und DEGDDE konnte keine fest/flüssig Phasenseparation generiert werden. Es wurde nur der technisch relevante Bereich des Systems näher untersucht, so fällt keine der Einzelkomponenten unter 12 m%. Die untersuchten Zusammensetzungen des Systems sind in Abbildung 25 abgebildet. Es konnte gezeigt werden, dass alle untersuchten Systeme nach der Absorption eine flüssig/flüssig Phasentrennung bei 30 °C aufweisen.

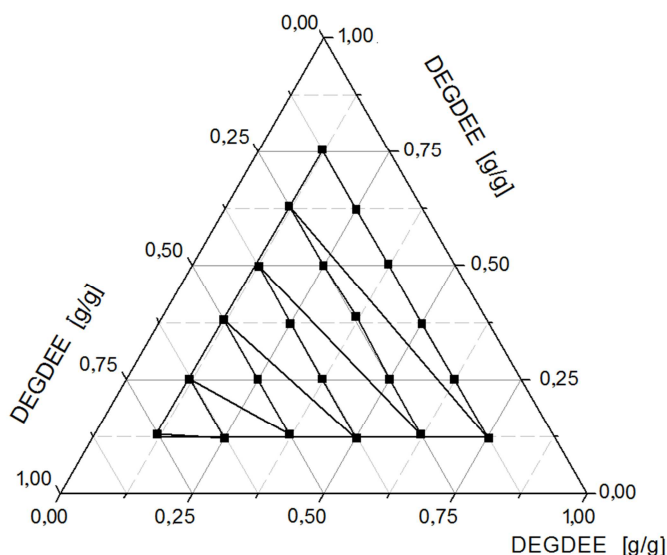


Abbildung 25: Ternäres Phasendiagramm MEA/DEGMEE/DEGDDE

Der Volumenanteil der einzelnen Phase ändert sich je nach Zusammensetzung des Systems sehr stark. Hierbei ist der Einfluss des Massenanteils an MEA am Größten. Bei einem hohen Anteil an MEA ist auch der Anteil der unteren Phase groß (Abbildung 26).

Aus dem Diagramm wird jedoch auch deutlich, dass der MEA-Anteil nicht alleine für den Volumenanteil der Phase verantwortlich ist. Es ist hierbei zu beachten, dass die Absorptionszeit mit 30 min konstant gehalten wurde. Der Umsatz unterscheidet sich deshalb bei den Proben, er erreicht jedoch nie 100 %. Der Umsatz liegt ca. zwischen 40 und 80 %.

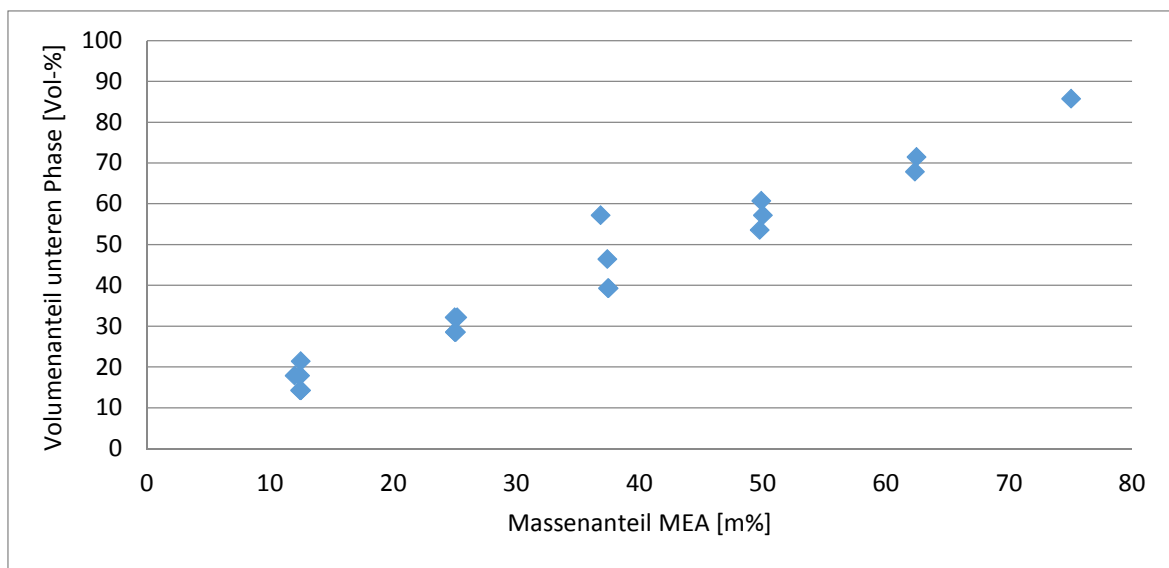


Abbildung 26: Einfluss des MEA-Anteils auf die untere Phase des MEA/DEGMEE/DEGDDE-Systems

Die Zusammensetzung ist also nicht nur von MEA, sondern auch von den Lösungsmitteln abhängig, typisch für die Phasenzusammensetzung einer flüssig/flüssig Extraktion. Die Phasen wurden daher mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Im Gegensatz zu der ersten Versuchsreihe wird nun auch die Abhängigkeit des Umsatzes betrachtet. Als erstes werden IR-spektroskopische Untersuchungen von den Reinstoffen der Ausgangsmischung verglichen (Abbildung 27).

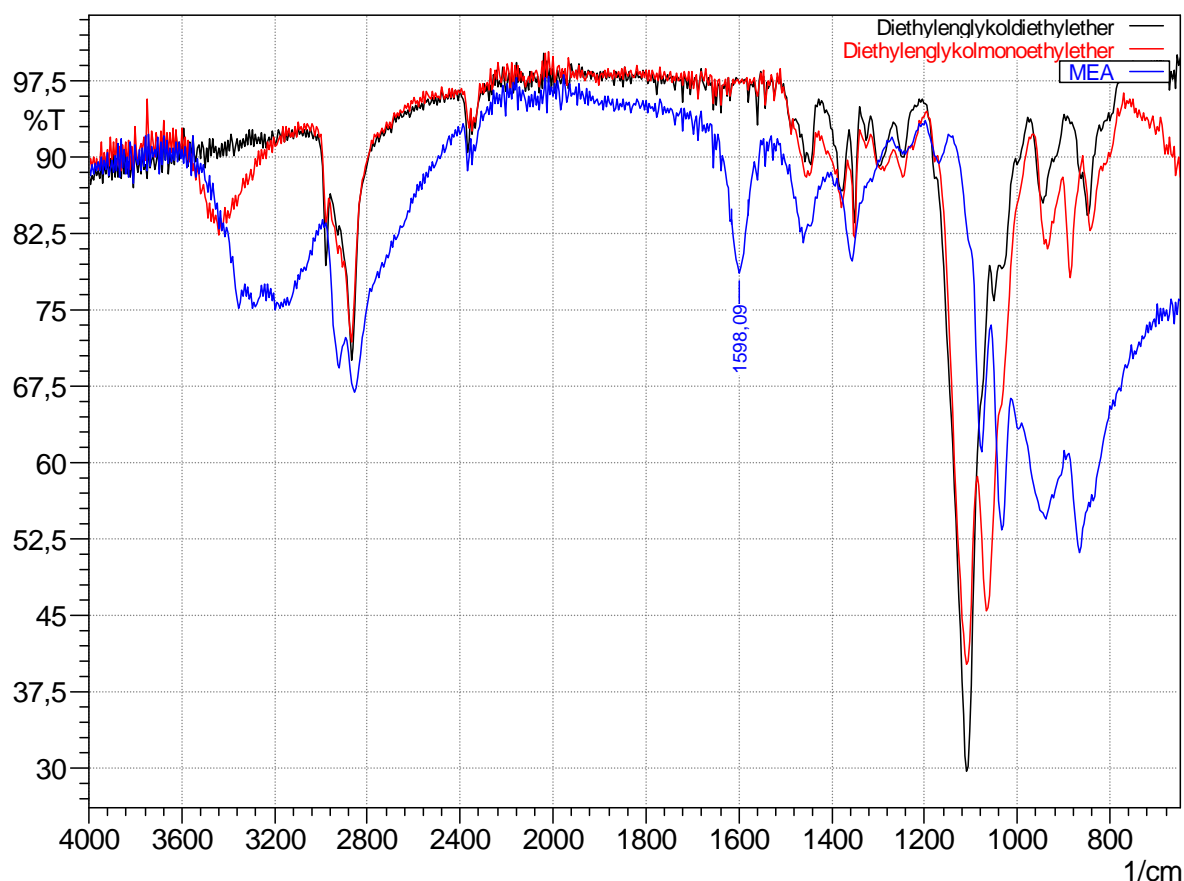


Abbildung 27: Vergleich der FT-IR-Spektren von DEGDEE, DEGMEE und MEA

Eine besonders interessante Schwingung ist bei 1600 cm^{-1} im Spektrum des MEA zu erkennen. Diese NH_2 -Deformationsschwingung^{76,78} ist naturgemäß bei den Ethern nicht enthalten, auch das MEA-Carbamat besitzt keine freie NH_2 -Gruppe und zeigt diese Bande nicht. Dementsprechend kann die Bande auch bei dem mit CO_2 umgesetzten Absorbersystem dem noch nicht abreagierten MEA zugeordnet werden. Eine genauere Charakterisierung der IR-Spektren von MEA und dessen Carbamats ist in Abschnitt 8.3.1.4 zu finden.

Analysiert man nun das System bei verschiedenen CO_2 -Umsätzen, kann man durch die Auswertung der NH_2 -Deformationsschwingungsbände die Abreaktion des MEA untersuchen. Nach der Phasentrennung und einem Umsatz von ca. 60 % ist die Bande der NH_2 -Deformationsschwingung bei 1600 cm^{-1} in der oberen Phase nicht sehr intensiv; die Bande ist in der unteren Phase zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und weist daher eher auf MEA-Carbamat hin. Bei 1600 cm^{-1} weist das Spektrum der unteren Phase eine Schulter der NH_2 -Deformationsschwingung an der intensiveren Carbamat-Bande bei ca. 1570 cm^{-1} auf. Bei einem Umsatz von 80 % ist in der oberen Phase keine Bande bei 1600 cm^{-1} erkennbar, die

Nachweisgrenze (ca. 5 m%) von der MEA ist daher unterschritten. Dessen Anteil kann daher nicht sehr groß sein.

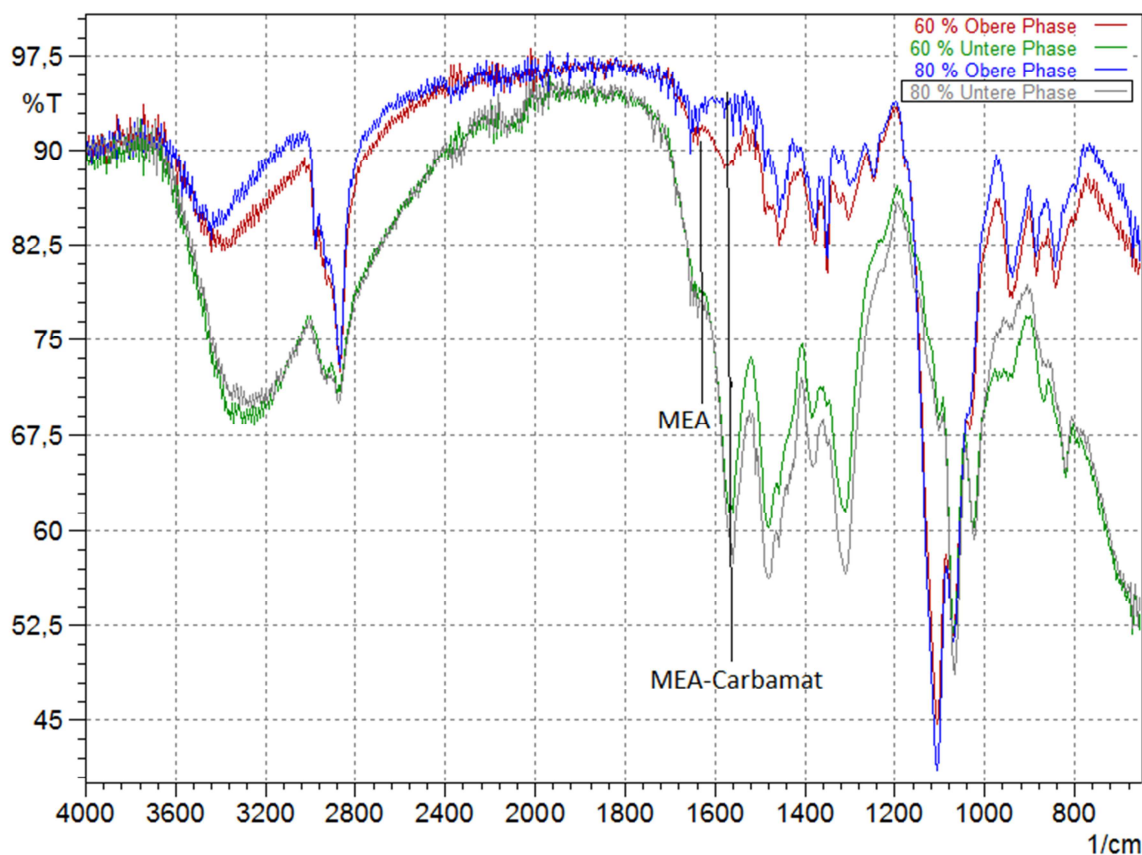


Abbildung 28: Betrachtung der IR-Spektren des MEA/DEGDMEE/DEGDDEE-Systems bei versch. Umsätzen

Da in der oberen Phase kaum Amin ist, welches CO_2 absorbieren kann und zusätzlich sich das Amin mit dem Carbamat in derselben Phase befindet, nimmt die Phasentrennung nur einen sehr geringen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht. Nur der geringe Teil des in der oberen Phase gelösten Carbamats beeinflusst das Gleichgewicht. Zur Desorption muss sowohl das MEA-Carbamat als auch das MEA und der sich in der unteren Phase befindende Ether thermisch behandelt werden.

Wasser wirkt sich nachteilig auf dieses System aus. Zu den homogenen Mischungen (Abbildung 25) wurde vor der CO_2 -Absorption 10 m% Wasser zugegeben, worauf teilweise eine Phasentrennung stattfand (Tabelle 6). Der in der Tabelle angegebene Massenanteil bezieht sich nur auf das Absorbersystem, der Wasseranteil von 10 m% ist nicht eingerechnet.

Tabelle 6: Einfluss von Wasser auf die Phasentrennung des MEA/DEGMEE/DEGDDEE-Systems

| DEGDDEE [m%] | DEGMEE [m%] | MEA [m%] | Phasentrennung bei 30°C;40°C;60°C |
|-----------------|----------------|-------------|--------------------------------------|
| 75,26 | 12,75 | 11,98 | ja |
| 62,66 | 24,89 | 12,44 | ja |
| 62,44 | 12,46 | 25,11 | ja |
| 49,99 | 12,53 | 37,49 | ja |
| 49,90 | 25,08 | 25,02 | ja |
| 49,87 | 37,65 | 12,49 | nein |
| 37,50 | 49,99 | 12,51 | nein |
| 37,50 | 25,05 | 37,45 | ja |
| 37,48 | 12,49 | 50,03 | ja |
| 37,42 | 37,38 | 25,20 | nein |
| 25,01 | 12,63 | 62,35 | ja |
| 25,01 | 62,50 | 12,49 | nein |
| 25,00 | 50,01 | 24,99 | nein |
| 24,87 | 25,38 | 49,75 | nein |
| 24,51 | 38,65 | 36,84 | nein |
| 12,63 | 37,47 | 49,90 | nein |
| 12,56 | 62,43 | 25,01 | nein |
| 12,52 | 25,00 | 62,48 | nein |
| 12,49 | 12,47 | 75,04 | nein |
| 12,48 | 75,08 | 12,44 | nein |
| 12,45 | 50,18 | 37,38 | nein |

Es wird deutlich, dass bei hohen Anteilen des unpolaren DEGDDEE die Phasentrennung durch das polare Wasser bereits vor der Absorption stattfindet. Dabei wird jedoch auch deutlich, dass dieser nicht alleine für die Phasentrennung verantwortlich ist. Durch einen großen Anteil des polareren DEGMEE kann der Effekt des unpolaren DEGDDEE teilweise kompensiert werden. Durch das Wassers trennen sich die Phasen zwar besser, jedoch ist eine Trennung vor der Absorption nicht erwünscht. Ein Temperatureinfluss konnte im Bereich von 30 °C bis 60 °C nicht festgestellt werden.

Da sich das MEA-Carbamat in der Phase mit dem noch nicht reagierten MEA vermischt und das System auch eine große Empfindlichkeit gegen über Wasser zeigt und somit zur Regeneration das gesamte Absorbersystem erwärmt werden müsste, erreicht es nur bedingt die Zielsetzung dieser Arbeit. Um die Anforderungen vollständig zu erfüllen wird noch nach einem anderen Lösungsmittel gesucht.

8.2.3 Diethanolamin (DEA) in Diethylenglykolmonobutylether (DEGMBE)

Das Lösungsmittel DEGMBE besitzt eine Polarität zwischen DEGMEE und DEGDEE. Dieses ist auch bei der Betrachtung der Hansen-Löslichkeitsparametern erkennbar (Tabelle 7).

Tabelle 7: Hansen-Parameter verschiedener Diethylenglykole⁸⁴

| Lösungsmittel | δ_D | δ_P | δ_H |
|-------------------------------|------------|------------|------------|
| Diethylenglykolmonoethylether | 16,1 | 9,2 | 12,2 |
| Diethylenglykoldiethylether | 15,4 | 5,4 | 4,2 |
| Diethylenglykolmonobutylether | 16,0 | 7,0 | 10,6 |

Durch die längere Alkylkette weist DEGMBE, im Vergleich zu DEGMEE, geringere Werte der dipolaren Wechselwirkungen δ_P und der Wasserstoffbrückenbindungen δ_H auf. Im Gegensatz zu DEGDEE reicht die Polarität von DEGMBE aus um DEA zu lösen. Mischungen aus DEGMBE mit 30 bzw. 52 m% DEA werden nach der CO₂-Aufnahme auf die Phasentrennung analysiert. Wie bei dem DEA/DEGMEE/DEGDEE-System fällt das Carbamat als eigenständige Phase aus. Die Carbamat-Phase ist kristallin.

Bei höheren Temperaturen (50 °C) ist die Kristallisation teilweise gehemmt, kann jedoch durch einen DEA-Carbamat-Impfkristall beschleunigt werden. Die genauere Charakterisierung des DEA-Carbamats erfolgt in 8.3.2. Da das Carbamat kristallin ausfällt, ist es von dem freien Amin getrennt. Ein Einfluss auf das chemische Gleichgewicht erfolgt somit auch. DEGMBE als Lösungsmittel für das Amin DEA bildet ein geeignetes Absorbersystem, das Carbamat fällt als Kristall aus, wird aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt und kann ohne Lösungsmittel bei der Desorption thermisch behandelt werden.

8.2.4 Monoethanolamin (MEA) in Diethylenglykolmonobutylether (DEGMBE)

Die guten Eigenschaften von DEGMBE auf die Phasentrennung des Carbamats werden auch mit dem Amin MEA untersucht. Das Ziel ist ebenfalls, dass Carbamat als nahezu eigenständige Phase zu fällen. Eine visuelle Untersuchung zeigt eine deutliche Phasentrennung.

Das Absorbersystem mit 30 m% MEA in dem DEGMBE wird über FT-IR-Spektroskopie analysiert. Als erstes werden die Reinstoffe mit dem Absorbersystem vor der Absorption mit CO_2 verglichen (Abbildung 29).

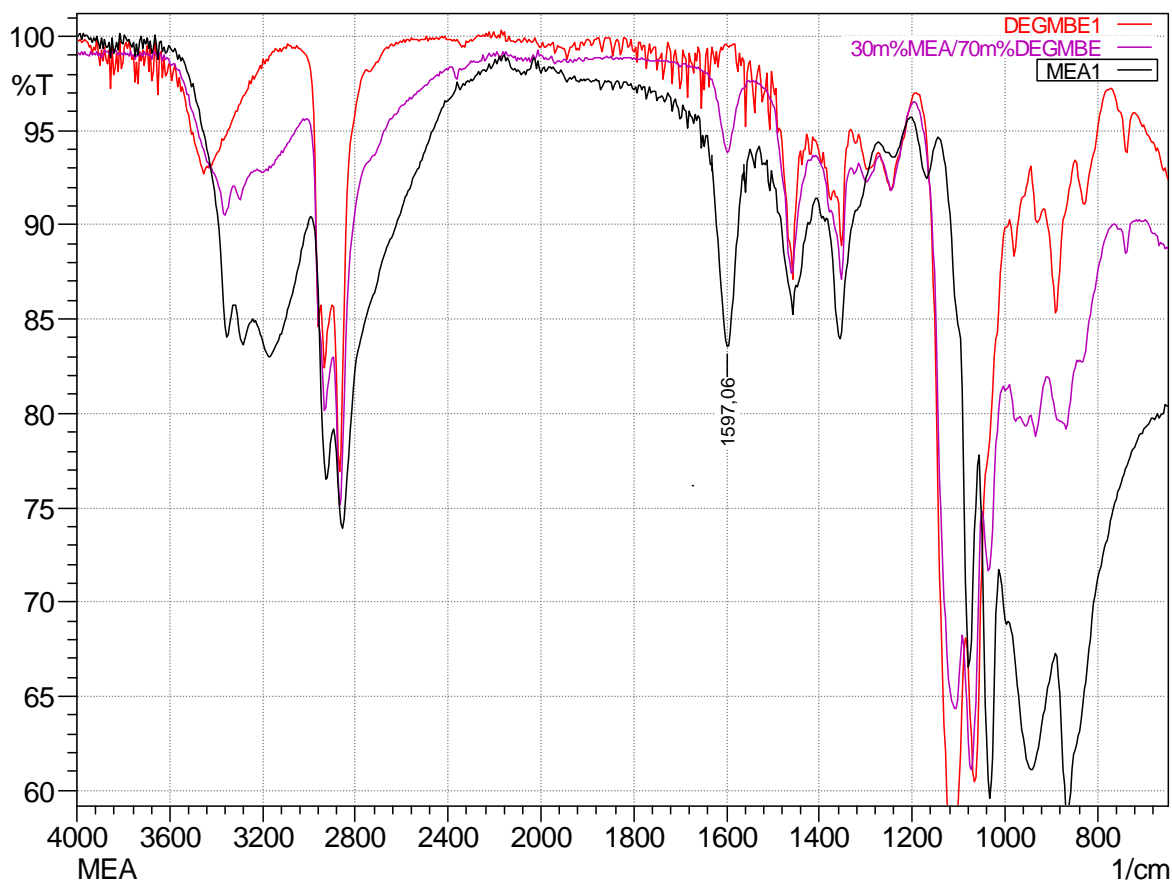


Abbildung 29: Vergleich der IR-Spektren MEA, DEGMBE und 30 m% MEA/DEGMBE

In der Abbildung ist deutlich zu sehen, dass das DEGMBE keine Bande bei ca. 1600 cm^{-1} aufweist. MEA hingegen weist bei 1600 cm^{-1} eine charakteristische NH_2 -Deformationsschwingung auf. Diese ist auch in der Absorberlösung deutlich zu erkennen. Nach der Phasentrennung werden die Phasen separiert und jeweils analysiert. In Abbildung 30 ist die NH_2 -Deformationsschwingung bei ca. 1600 cm^{-1} auch nach der Absorption und der anschließenden Phasentrennung in der flüssigen Phase zu erkennen. Es muss sich dementsprechend freies MEA in der oberen Phase des Systems befinden, welche aber keine Carbamat-Bande zeigt; diese würde durch eine intensive Schwingung bei 1560 cm^{-1} sichtbar. Eine Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie der unteren Carbamat-Phase ist unter Abschnitt 8.3.1.4 zu finden.

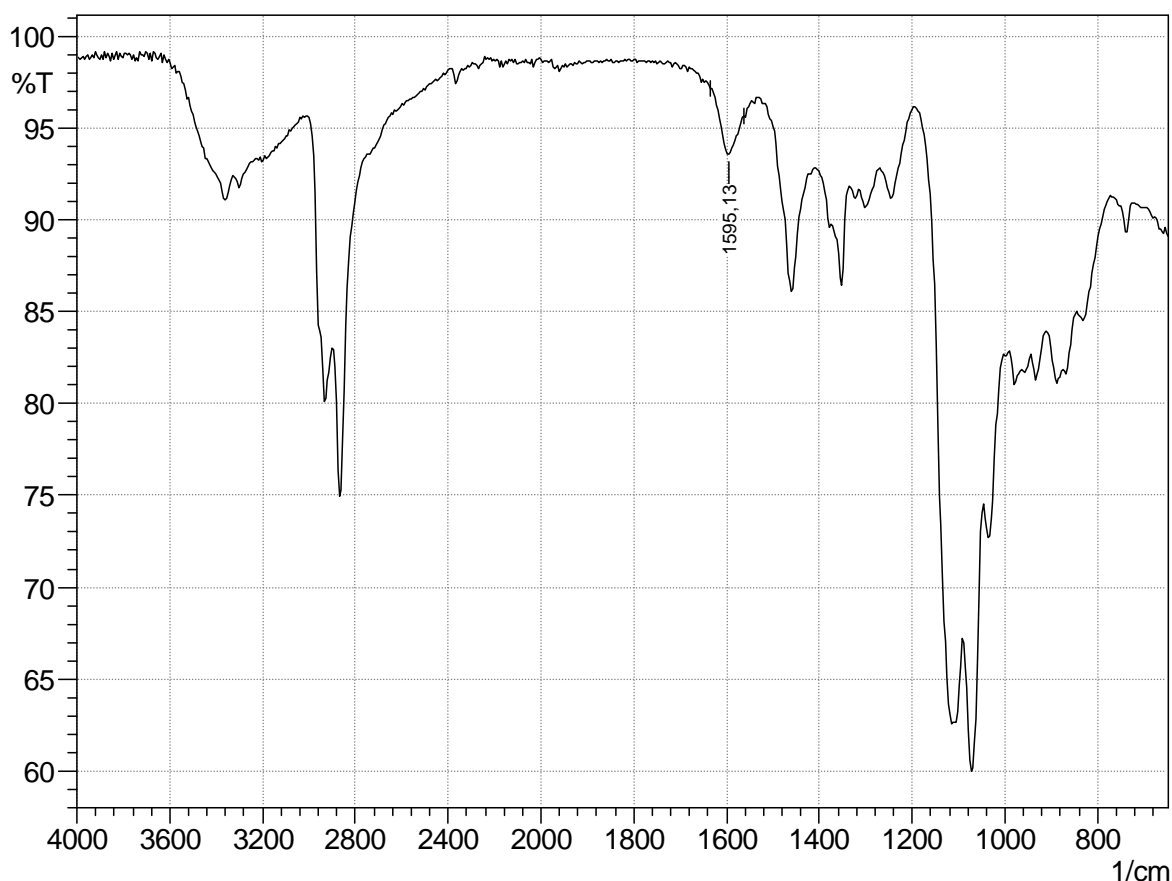


Abbildung 30: IR-Spektrum eines 30 m% MEA/DEGMBEE-Systems bei einem Umsatz von 27 %

Neben der spektroskopischen Charakterisierung wurde ebenfalls eine Trübungstitration bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt (Abbildung 31). Zu verschiedenen Mischungen aus MEA und MEA-Carbamat mit bekannten Anteilen wird der Anteil an DEGMBE langsam aber stetig erhöht bis sich eine Trübung einstellt. Das eingesetzte Carbamat wurde zuvor aus dem Absorptionsprozess isoliert. Die Reinheit beträgt 98 % (siehe Abschnitt 8.3.1.2 und 8.3.1.3). Die Analyse des Phasendiagramms zeigt die geringe Affinität des MEA-Carbamats zu dem eingesetzten Lösungsmittel DEGMBE. In reinem Ether ist das Carbamat nur zu ca. 6 m% löslich. Während der Absorptionsprozesses nimmt die MEA-Konzentration immer weiter ab, somit verschiebt sich das homogene Anfangssystem zu einem heterogenen System nach der Reaktion mit CO₂ unter Bildung des MEA-Carbamats. Auch die Affinität zu MEA ist in diesem System in untersuchten Bereich sehr gering so schließt die Mischungslücke nahezu an der Dreiecksseite. Es lässt darauf schließen, dass sich MEA in DEGMBE besser als in MEA-Carbamat löst.

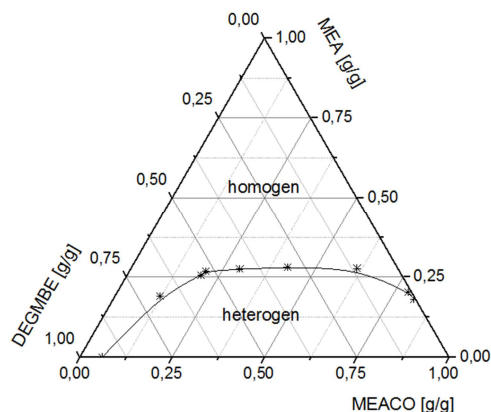


Abbildung 31: Phasendiagramm MEA/MEA-Carbamat/DEGMBE aus Trübungstiteration

8.2.5 Zwischenfazit Phasentrennung

In einer Mischung aus DEGMEE und DEGDEE mit dem Amin konnte für verschiedene Zusammensetzungen eine Phasentrennung nach der Carbamatbildung erzielt werden. Die Phasenverteilung hängt jedoch stark von den Mischungsverhältnissen des Systems ab. Ein Großteil des freien Amins ist bei der flüssig/flüssig Phasentrennung in der unteren Phase und steht dem System in der oberen Reaktionsphase nicht mehr zur Verfügung.

Die Analyse des Absorbersystems mit dem Einsatz von DEGMBEE als Lösungsmittel und MEA als Absorptionskomponente zeigt sehr gute Eigenschaften für die Trennung von CO_2 aus Gasströmen. Durch die CO_2 -Aufnahme und der damit verbundenen Abnahme der MEA-Konzentration kann eine Phasentrennung erzielt werden. Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass sich ein hoher Anteil des noch nicht zum Carbamat abreagierten MEA in der oberen Phase mit hohen DEGMBE-Anteilen befindet und in dieser Phase weiter zur CO_2 -Absorption zur Verfügung steht. Die große Mischungslücke im Phasendiagramm bestätigt dies. Die CO_2 -reiche untere Phase kann abgetrennt und zu dem Desorber geleitet werden. Durch thermische Desorption wird das CO_2 anschließend wieder freigesetzt. Das dabei entstehende MEA kann nach Mischung mit der oberen Phase erneut zur CO_2 -Absorption verwendet werden.

Da DEGMBE für MEA wie für DEA ein geeignetes Lösungsmittel ist, wird dieses in der Arbeit nun weiter betrachtet. Das Gemisch aus DEGMEE und DEGDEE wird nicht weiter analysiert, da es nur in einem bestimmten Mischungsbereich, bei der Ausfällung kristallinen

DEA-Carbamats, die gewünschten Eigenschaften erfüllt. Bei dem Amin MEA erfolgt keine ausreichende Trennung des freien Amins und des Carbamats.

8.3 Carbamatcharakterisierung

Die Charakterisierung des Carbamats erfolgt durch das Abtrennen der unteren Phase des Absorbersystems MEA/DEGMBE bzw. DEA/DEGMBE nach Sättigung mit CO₂. Diese Carbamat-Phase wird auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht. Es wurde auf den aufwendigen Verfahrensschritt der Reinigung verzichtet, wenn es nicht explizit angegeben ist. Die chemischen Daten dienen der Stoffcharakterisierung und der Beschreibung der chemischen Reaktion.

8.3.1 Monoethanolamin-Carbamat

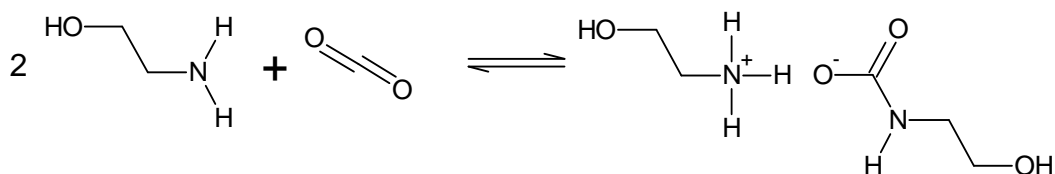


Abbildung 32: Reaktionsgleichung der Bildung des MEA-Carbamats aus CO₂ und MEA

8.3.1.1 Elementaranalyse

Zur Untersuchung der Reinheit der Carbamat-Phase wird eine Elementaranalyse durchgeführt. Hierbei wird das Carbamat auf den Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffanteil untersucht. Die Analyse der Carbamat-Phase ergab folgende Zusammensetzung (Tabelle 8). Die Standardabweichung zeigt dass die Werte relativ stark streuen. Des Weiteren ergibt sich aus der Tabelle, dass die insgesamt erfasste Masse der analysierten Elemente nur 93,7 m% beträgt. Da alle Massenanteile der Elemente experimentell analysiert wurden, weist dieses auf einen Fehler des Gerätes hin. Es sind keine anderen Elemente in der Probe enthalten.

Tabelle 8: Elementarzusammensetzung von MEA-Carbamat-Phase

| Messung | C [m%] | H [m%] | N [m%] | O [m%] |
|---------------------------|-------------|------------|-------------|-------------|
| 1 | 31,4 | 9,0 | 14,9 | 38,5 |
| 2 | 32,5 | 9,0 | 15,3 | 37,6 |
| 3 | 32,3 | 8,2 | 14,2 | |
| Mittelwert | 32,1 | 8,7 | 14,8 | 38,1 |
| Standardabweichung | 0,5 | 0,3 | 0,5 | 0,5 |

Zur Abschätzung der Reinheit wird der theoretisch zu erwartende Wert rechnerisch bestimmt. Durch den direkten Vergleich der Elementarzusammensetzung des theoretischen Wertes des MEA-Carbamats und der unteren Phase wird deutlich, dass die Phase fast ausschließlich aus MEA-Carbamat besteht (Tabelle 9). Ein großer Anteil von DEGMBE würde durch die Erhöhung des Kohlenstoffanteils in der Phase angezeigt, da der C-Anteil in DEGMBE 59,2 m% beträgt. Ein hoher MEA-Anteil in der Phase würde eine Erhöhung des Kohlenstoff- und Stickstoffanteils bewirken. MEA besitzt einen C-Anteil von 39,3 m% und einen N-Anteil von 22,9 m%. Die Anteile an Sauerstoff und Wasserstoff liegen sehr dicht bei dem theoretischen Wert und stützen diese Aussage. Die Elementaranalyse zeigt die hohe Reinheit des MEA-Carbamats in der unteren Phase.

Tabelle 9: Abweichung der Elementarzusammensetzung MEA-Carbamat

| Element | theoretisch [m%] | MEA-Carbamat-Phase [m%] | Abweichung [m%] |
|---------|---------------------|----------------------------|--------------------|
| C | 36,1 | 32,1 | 4,0 |
| H | 8,5 | 8,7 | -0,2 |
| N | 16,9 | 14,8 | 2,1 |
| O | 38,5 | 38,1 | 0,4 |

8.3.1.2 TOC-TNb

Die Zusammensetzung der unteren MEA-Carbamat-Phase wurde auch mit der TOC-TNb-Analyse der wässrigen Lösung untersucht. Hierbei wurde eine 6-fach Bestimmung des Kohlenstoff- und Stickstoffgehaltes durchgeführt. Die Verdünnung beträgt ca. 1/2500. Das Ergebnis wird in Tabelle 10 in mg/L angegeben.

Tabelle 10: TOC-TNb-Analyse MEA-Carbamat

| Messung | Kohlenstoff [mg/L] | Stickstoff [mg/L] |
|---------------------------|--------------------|-------------------|
| 1 | 148,53 | 56,31 |
| 2 | 151,90 | 56,41 |
| 3 | 148,21 | 56,29 |
| 4 | 152,84 | 57,48 |
| 5 | 150,45 | 56,89 |
| 6 | 148,55 | 56,31 |
| Mittelwert | 150,39 | 56,62 |
| Standardabweichung | 1,79 | 0,44 |

Der aus den Einwaagen und der Formel 7-4 bestimmte Verdünnungsfaktor beträgt 0,409. Die Bestimmung des Massenanteils x aus Formel 7-9 ergibt

$$x(C) = \frac{150,39 \left[\frac{mg}{L}\right]}{1000 \left[\frac{mg}{L}\right] * 0,409} * 100 \text{ m\%} * 0,986 = 36,2 \text{ m\%}$$

Formel 8-1

$$x(N) = \frac{56,62 \left[\frac{mg}{L}\right]}{1000 \left[\frac{mg}{L}\right] * 0,409} * 100 \text{ m\%} * 1,189 = 16,5 \text{ m\%}$$

Formel 8-2

Um die Reinheit der Probe zu ermitteln wird die Formel 8-3 zu dem Massenanteil R_g aufgelöst und mit 100 m% multipliziert. Da die molare Masse M der Stoffe gleich groß ist kann diese gekürzt werden. Als Masse m wird der Massenanteil des zu untersuchenden Elements eingesetzt.

$$\frac{m_{prax} * R_g}{M_{prax}} = \frac{m_{theo}}{M_{theo}}$$

Formel 8-3

Die Reinheitsbestimmung der unteren Phase erfolgt über den Kohlenstoff- sowie den Stickstoffanteil (Tabelle 11). Der Wert für den Kohlenstoffanteil ist überproportional zu dem zu erwarten Wert und somit beträgt der Reinheitsgrad über 100 m%. Die Abweichung beträgt jedoch nur 0,2 m%. Die angenommene Reinheit wird über den Stickstoffanteil bestimmt und beträgt 97,7 m%.

Tabelle 11: Abweichung der MEA-Carbamat-Zusammensetzung bei der TOC-TNb-Analyse

| Element | theoretisch [m%] | MEA-Carbamat [m%] | Reinheit (R_g) [m%] |
|---------|------------------|-------------------|-------------------------|
| C | 36,1 | 36,2 | 100,2 |
| N | 16,9 | 16,5 | 97,7 |

Die MEA-Carbamat-Phase wurde bei verschiedenen Umsätzen des Absorptionsprozesses untersucht und das Ergebnis wurde bestätigt. Da die Abweichungen in der Elementaranalyse gering sind und die ermittelte Reinheit bei den TOC-Untersuchungen 97,7 m% ergibt, wird die Phase in den weiteren Analysen als reine MEA-Carbamat betrachtet. Dieses gilt für den gesamten Absorptionsprozess.

8.3.1.3 Titration

Zur weiteren Reinheitsbestimmung und zur Bestimmung der pK_s -Werte wird eine Titration des MEA-Carbamats gegen 1 molarer Salzsäure durchgeführt (Abbildung 33).

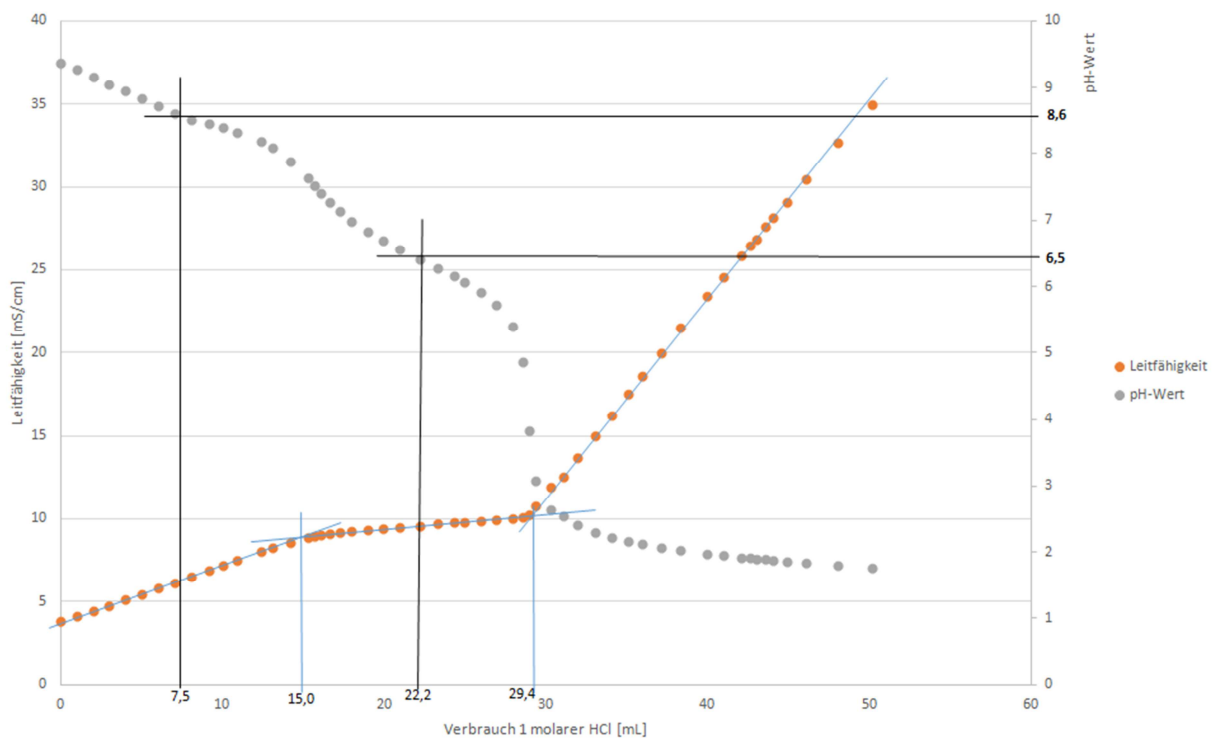


Abbildung 33: Titration von MEA-Carbamat mit HCl

Der Verbrauch von 1 molarer HCl-Lösung wurde zur Reinheitsbestimmung bis zur Unstetigkeit in die entsprechende Stoffmenge umgerechnet (Formel 8-4). Der zuvor bestimmte Titer beträgt 0,998.

$$n = c * v * t$$

Formel 8-4

Der Verbrauch bis zur ersten Unstetigkeit beträgt 15,0 mL, was 0,0150 mol entspricht. Zwischen der ersten und zweiten Unstetigkeit beträgt der Verbrauch 14,4 mL, welches mit einer Stoffmenge von 0,0144 mol gleichzusetzen ist. Zur Bestimmung der Reinheit werden beide Stoffmengen addiert, woraus sich also eine Stoffmenge von 0,0294 mol ergibt. Die Formel 8-3 wird um den stöchiometrischen Faktor z erweitert. Dieser beträgt für die Reaktion von MEA-Carbamat mit HCl 2. (Formel 8-5).

$$\frac{m_{prax} * R_g}{M_{prax} * z} = \frac{m_{theo}}{M_{theo}}$$

Formel 8-5

Der Term „Masse pro molarer Masse“ wird durch die Stoffmenge n ersetzt und anschließend zu Stoffmengenanteil w aufgelöst. Durch die Multiplikation mit 100 % kann die Reinheit R_g in % angegeben werden.

$$\frac{n_{prax}}{n_{theo} * 2} * 100\% = R_g$$

Formel 8-6

Nach dem Einsetzen der Stoffmengen ergibt sich eine Reinheit von 98 %. Diese Reinheit spiegelt auch sehr gut den Wert der TOC-Analyse von 97,69 % wider (siehe Abschnitt 8.3.1.2). Da für die technischen Anwendungen diese Reinheit ausreichend ist wird die untere Phase im Folgenden als Reinstoff angesehen.

Der pK_s-Wert kann graphisch bestimmt werden. Hierzu wird bei der Hälfte des Verbrauchs an HCl bis zu Unstetigkeit eine senkrechte Linie eingetragen. Dieses beruht auf der Definition des pK_s-Werts, die protonierte und nicht protonierte Verbindungen liegen im Gleichgewicht 1:1 vor. Der pH-Wert, bei dem jeweils die Hälfte protoniert bzw. nicht protoniert vorliegt, ist der pK_s-Wert. Am Schnittpunkt der Senkrechten mit pH-Verlauf wird eine Gerade parallel zur x-Achse bis zur y-Achse der pH-Scala gezogen. An der Scala kann nun der jeweilige pK_s-Wert abgelesen werden. Die pK_s-Werte betragen 8,6 und 6,5. Der pK_s-Wert bei 8,6 ist der des Carbamats, der bei 6,5 beschreibt das Gleichgewicht zwischen dem inzwischen gebildeten Hydrogencarbonat und der freien Kohlensäure.⁷⁷

8.3.1.4 Infrarotspektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung des MEA-Carbamats wird ein IR-Spektrum aufgenommen. Als Vergleichsspektrum dient das des MEA. Die Zuordnung und Auswertung der Peaks erfolgen mit Hilfe von Schwingungstabellen zur Infrarotspektroskopie.⁷⁸

Im MEA-Spektrum sind die NH- und OH-Valenzschwingungen in den Peakspitzen getrennt. Bei 3355 und 3288 cm^{-1} sind die Valenzschwingungen der NH_2 -Gruppe deutlich zu erkennen. Der Peak bei 3170 cm^{-1} zeigt die O-H-Valenzschwingung. Weiter zu niedrigeren Wellenzahlenverschoben ist der Doppelpeak bei 2920 und 2855 cm^{-1} der C-H-Valenzschwingung deutlich zu erkennen.⁷⁶

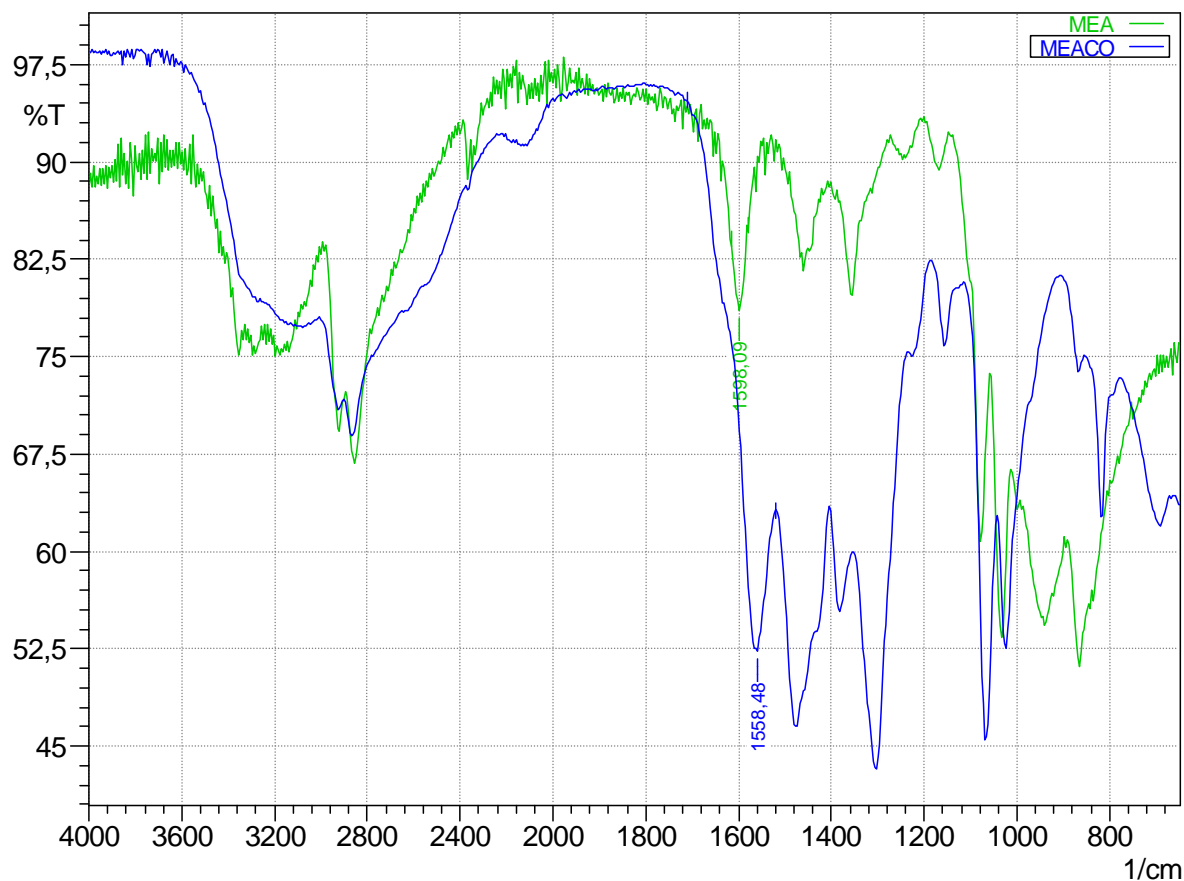


Abbildung 34: IR-Spektren-Vergleich MEACO und MEA

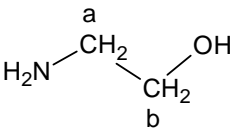
Dieser Bereich des Spektrums sieht bei MEA-Carbamat deutlich anderes aus. In diesem Bereich ist ein sehr breiter Peak von 3600 bis 2200 cm^{-1} erkennbar. Der einzige Peak der sich aus diesem Bereich abhebt, ist der Doppelpeak der C-H-Valenzschwingung bei 2925 und 2870 cm^{-1} . Die extreme Breite des Peaks weist auf sehr starke Wechselwirkungen hin. In dem Bereich von 3600 bis ca. 3200 cm^{-1} befinden sich die N-H-Schwingung und die

O-H-Valenzschwingungen mit starken H-Brücken. Zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben findet sich neben den C-H-Valenzschwingung (2925 ; 2870 cm^{-1}) auch die Schwingungen der NH_3^+ -Gruppe.⁷⁸ Des Weiteren weist die Breite dieses Bereiches auf intramolekulare H-Brücken hin. Die Schulter bei ca. 2500 und der Peak bei ca. 2100 cm^{-1} treten oft bei primären Ammoniumsalzen auf.⁷⁸ Ein Peak im MEA-Spektrum tritt bei 1600 cm^{-1} auf. Dabei handelt sich die Deformationsschwingung der NH_2 -Gruppe, im MEA-Carbamat-Spektrum ist dieser nur noch als leichte Peakschulter erkennbar. Es ist dafür der zu niedrigen Wellenzahlen verschobene Peak der NH_3^+ -Deformationsschwingung und der Peak der ionisierten Carboxylat-Gruppe erkennbar (1558 cm^{-1}).⁷⁸ Die stark verschobenen Schwingungsmaxima der Peaks weisen ebenfalls auf starke inter- und intramolekulare Wechselwirkungen hin, eine exakte Zuordnung der einzelnen Peaks ist in diesem Bereich daher nicht möglich.

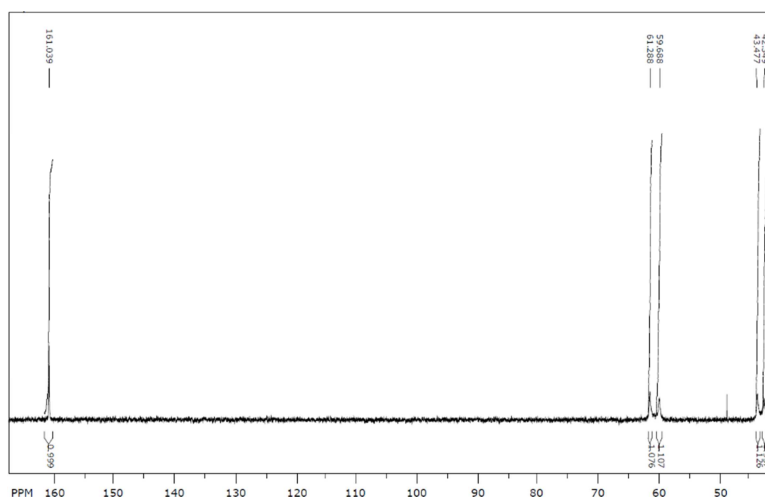
8.3.1.5 Kernresonanz-Spektroskopie

Zur weiteren Strukturaufklärung und Identifizierung wurden NMR-Spektren des freien Amins und des Carbamats in DMSO-d_6 aufgenommen und mit Hilfe der Literaturwerte analysiert.⁷⁸ Das Spektrum des MEA weist zwei Peaks im ^{13}C -NMR und zwei Triplets im ^1H -NMR auf (Tabelle 12). Die Integrale der Einzelpeaks sind erwartungsgemäß gleich groß.

Tabelle 12: Chemische Verschiebung im ^1H - und ^{13}C -NMR von MEA

| Stoff | Signal |
|---|---|
|  | <p>a: $44\text{ ppm }(^{13}\text{C})$; $2,5\text{ ppm }(^1\text{H})$</p> <p>b: $63\text{ ppm }(^{13}\text{C})$; $3,3\text{ ppm }(^1\text{H})$</p> |

Das Spektrum des MEA-Carbamats weist im Vergleich zum MEA weitere Signale auf. Die Methylengruppen des N-(2-Hydroxyethyl)carbammat-anions und des 2-Hydroxyethylammonium-kations weisen im ^{13}C -Spektrum unterschiedliche, in den Spektren deutlich getrennte, Verschiebungen auf (Abbildung 35).

Abbildung 35: ^{13}C -NMR-Spektrum von MEA-Carbamat

Wenn man die ^1H -NMR der beiden Verbindungen zur Auswertung hinzu zieht fällt auf, dass in dem Spektrum des MEA nur die beiden Triplets der jeweiligen CH_2 -Gruppen im Spektrum zu finden sind. Es ist kein Peak der NH_2 - bzw. OH -Gruppe erkennbar. Dem MEA-Carbamat können auch im ^1H -NMR fünf Peaks zugeordnet werden, der Peak bei 3,15 ppm stammt von Methanol, in dem das Carbamat isoliert wurde und nicht vollständig abgetrennt ist (Abbildung 36). Wie beim Spektrum des ^{13}C -NMR ist wieder eine Aufspaltung des Peaks neben den Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen deutlich zu erkennen. Diese Aufspaltung liegt an der unterschiedlichen chemischen Struktur, einmal liegt ein protoniertes Amin vor, das andere Molekül liegt als Carbamat vor. Die Peaks bei 3,3 und 3,5 ppm sind die der CH_2 -Gruppe in Nachbarschaft zur Hydroxylgruppe, die bei 2,7 und 2,9 ppm die der CH_2 -Gruppe in Nachbarschaft zum Stickstoffatom. Ein wichtiger Peak ist bei 5,8 ppm. Dieser stammt von der Ammoniumgruppe des protoniertenamins. Zur eindeutigen Charakterisierung dieses Peaks wurde MEA mit Trifluoressigsäure protoniert und anschließend mittels ^1H -NMR charakterisiert. Die chemische Verschiebung war nahezu identisch mit dem 2-Hydroxyethylammonium-kation des Carbamats.

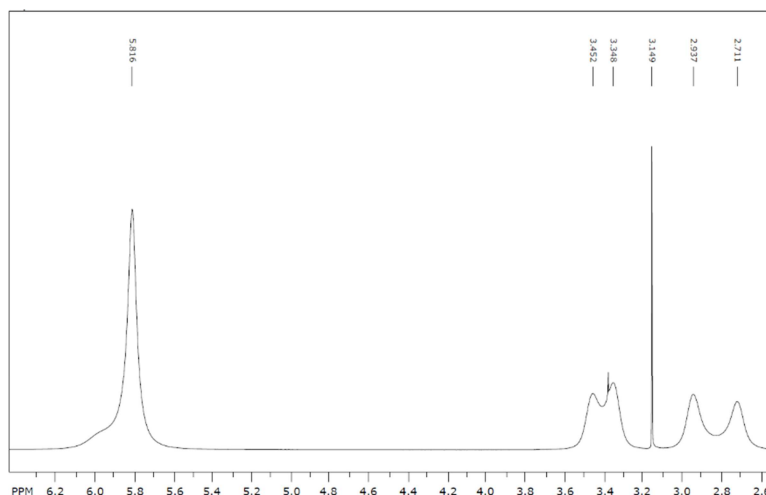


Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektrum von MEA-Carbamat

8.3.1.6 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die für die technische Anwendung wichtigen energetischen Daten wurden mit der DSC-Analyse ermittelt (Abbildung 37). Die Desorption fand in einem Stickstoffstrom von 20 mL/min und mit einer Aufheizrate von 10 °C/min statt.

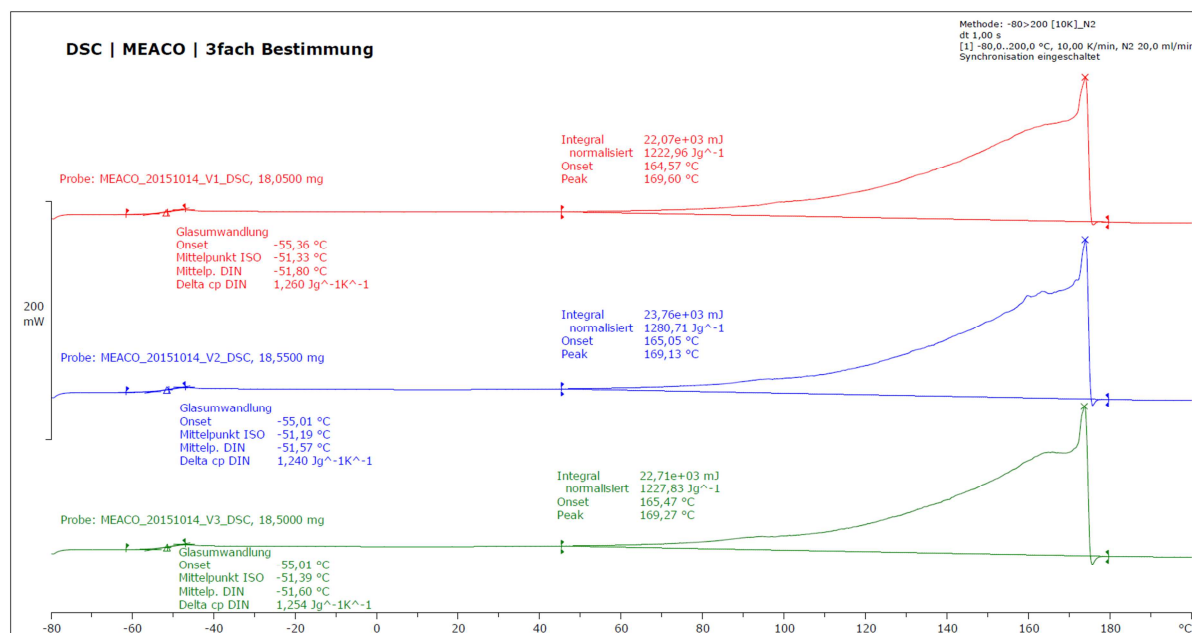


Abbildung 37: DSC-Analyse von MEA-Carbamat; Dreifachbestimmung; endo up

Im Thermogramm ist deutlich zu sehen, dass neben der CO₂-Desorption bei höheren Temperaturen auch die Verdampfungsenthalpie des MEA in das Integral fällt. Um eine Aussage zur benötigten Energie für die Desorption des CO₂ treffen zu können, wird die aus

der Literatur bekannte Verdampfungsenthalpie des MEA von dem Integral heraus gerechnet. Die Enthalpie beträgt 60,3 kJ/mol.⁷⁹

In Tabelle 13 sind bis auf bei der Spalte „Gesamt“ die Werte ohne die Verdampfungsenthalpie vom MEA angegeben.

Tabelle 13: Verdampfungsenthalpie von MEA-Carbamat

| Messung | Peakmaximum [°C] | Gesamt [J/g] | [kJ/mol CO ₂] | [kJ/kg CO ₂] |
|---------------------------|---------------------|-----------------|---------------------------|--------------------------|
| 1 | 169,6 | 1223 | 83 | 1878 |
| 2 | 169,1 | 1281 | 92 | 2096 |
| 3 | 169,3 | 1228 | 83 | 1896 |
| Mittelwert | 169,3 | 1244 | 86 | 1957 |
| Standardabweichung | 0,2 | 26 | 4 | 99 |

Der Mittelwert der benötigten Desorptionsenergie zur Freisetzung des CO₂ aus dem Carbamat beträgt 86,1 kJ pro mol desorbiertem CO₂. Für die technische Anwendung wurde dieser Wert auf kJ pro kg CO₂ umgerechnet und beträgt 1957. In der Literatur wird ein Wert von 1907 kJ/kg CO₂ angegeben.⁸⁰ Wenn man die Standardabweichung (99 kJ/kg CO₂) mit einbezieht zeigen die Laboruntersuchungen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Auch die Werte des Peakmaximums der DSC-Analyse stimmen mit dem Siedepunkt des MEA (Sdp.: 170°C) überein.

Im Gegensatz zu DEA-Carbamat liegt MEA-Carbamat nicht kristallin, sondern als Schmelze vor. Eine Kristallisation des Carbamats kann nicht erzielt werden, auch nicht bei -80°C. Das DSC-Diagramm bestätigt dies, da kein Schmelzpeak zu erkennen ist. Stattdessen ist bei -51,7 °C ein Glasübergang zu sehen. Bei dieser Temperatur gewinnen Moleküle an Beweglichkeit und Flexibilität, dieses führt zu einem sprunghaften Anstieg der Wärmekapazität.⁸¹ Durch die Bildung von intramolekularen Wechselwirkungen wird die Punktladung der Ionen herabgesetzt (Abbildung 9). Es bildet sich kein Kristallgitter aus und bei der Regeneration des MEA-Carbamats muss keine Schmelzenergie aufgebracht werden. Der Schmelzpunkt von Salzen wird durch die Ionenradien bestimmt, so verringert sich die Coulombanziehungskraft mit steigendem Ionenradius des Kations und des Anions.⁶⁰ Das MEA-Carbamat liegt daher als eine Ionische Flüssigkeit vor.

8.3.1.7 Thermogravimetrische Analyse

Zur weiteren energetischen Untersuchung des MEA-Carbamats wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Hierbei wird der Masseverlust des Carbamats gegen die Temperatur aufgetragen (Abbildung 38). Eine anschließende 1. Ableitung gegen die Zeit der Funktion zeigt, die Änderung des Masseverlust gegen die Temperatur deutlicher (gestrichelte Funktion). Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass der Masseverlust ab ca. 50 °C beginnt, dieses Ergebnis zeigt auch die DSC-Analyse. Der Masseverlust ist hier jedoch sehr gering und steigt mit der Temperatur. Eine deutliche Änderung tritt bei einer Temperatur von 113,3 °C und einem Masseverlust von 27,1 % auf. Der Massenanteil des CO₂ in MEA-Carbamat beträgt 26,5 %. Vergleicht man den Wert der TGA mit dem Massenanteil so wird deutlich, dass bei diesen Bedingungen die Desorption des CO₂ bei 113,3 °C nahezu abgeschlossen ist. Der leicht erhöhte Masseverlust lässt sich durch die Verdampfung des gebildeten freien Amins MEA erklären. Nach Erreichen des Siedepunktes des MEA ist der Masseverlust abgeschlossen, der Rückstand der Probe ist kleiner als 0,1 %. Es wird jedoch auch deutlich, dass bei der Desorption des CO₂ eine anschließende Kondensation des bereits verdampften MEA nötig ist, um einen Verlust des Absorptionsmittels zu verhindern.

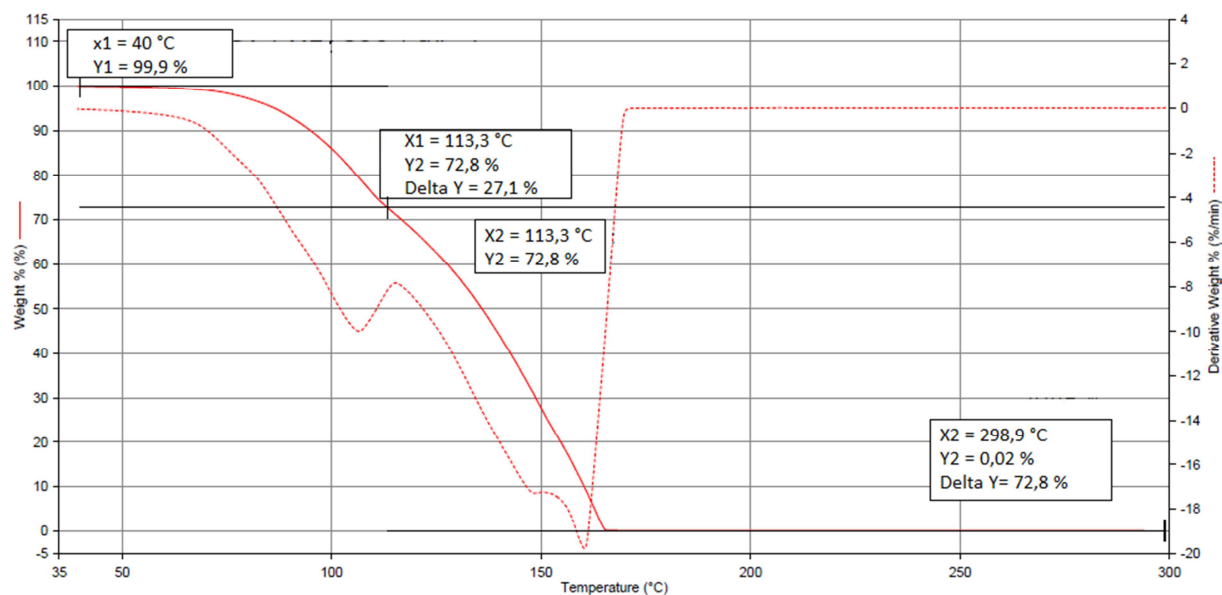


Abbildung 38: TGA von MEA-Carbamat

8.3.1.8 Viskosität

Die Viskosität des MEA-Carbamat wurde sowohl kinematisch als auch dynamisch gemessen. Bei der Messung der Viskosität ist zu beachten, dass es schon ab einer Temperatur von 50 °C zu einer Decarboxylierung kommt (siehe Abschnitt 8.3.1.7). Die kinematische Viskosität wurde mit einem Ubbelohde-Viskosimeter jeweils 10-fach bestimmt. Anschließend wurden die Werte mit dem Ausreißertest nach Grubbs kontrolliert.

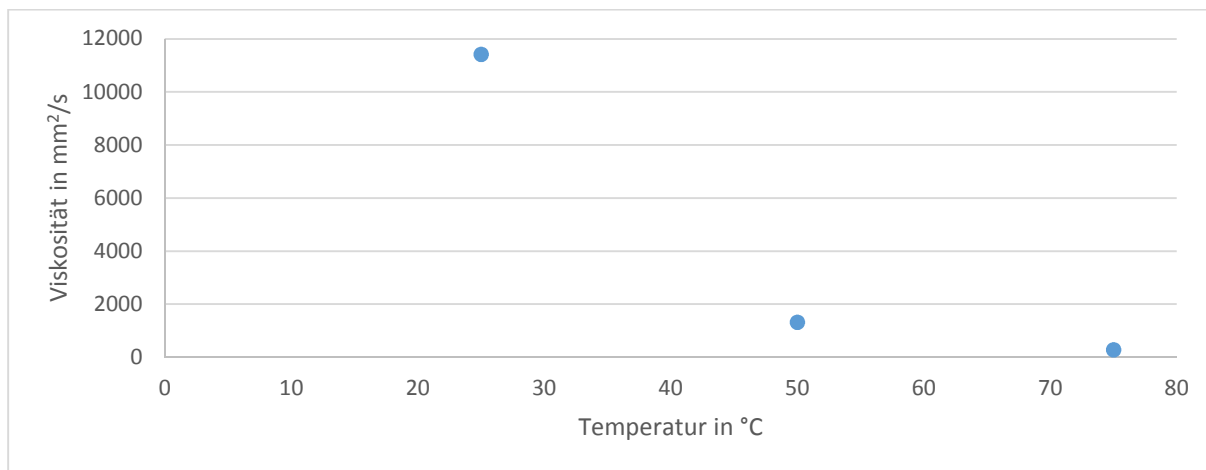


Abbildung 39: Temperaturabhängigkeit der kinematischen Viskosität des MEA-Carbamats

Es wurden folgende Werte erhalten: 25 °C; 11417 mm²/s, 50 °C; 1311 mm²/s und 75 °C; 278 mm²/s. Durch eine graphische Darstellung dieser Werte wird noch deutlich, wie stark die kinematische Viskosität von Temperatur abhängig ist (Abbildung 39).

Zur Untersuchung der dynamischen Viskosität wurden rheologische Daten des MEA-Carbamats aufgenommen. Hierbei wurde als erstes die Scherrate konstant gehalten und die Temperatur erhöht. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Temperatur die Viskosität stark abnimmt (Abbildung 40). Bei einer Temperatur von 19,6 °C beträgt die Viskosität 21,9 Pa·s, bei 49,5 °C nur noch 2,95 Pa·s und bei 100 °C ist sie bereits auf 0,14 Pa·s gefallen.

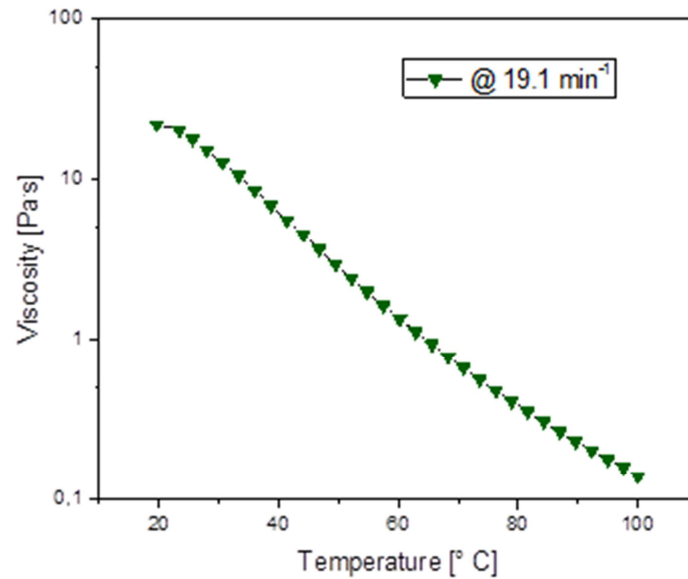


Abbildung 40: Einfluss der Temperatur auf die dynamische Viskosität

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde bei verschiedenen konstanten Temperaturen die Scherrate erhöht. Bei der Versuchsreihe wird somit der Einfluss auf die Scherrate auf die Viskosität der Probe analysiert (Abbildung 41). Je höher die Versuchstemperaturen sind desto geringer ist Einfluss der Scherrate. Bei einer Temperatur von 95 °C ist kein Einfluss mehr erkennbar. Ab einer Temperatur von 45 °C fällt die Viskosität linear mit Erhöhung der Scherrate.

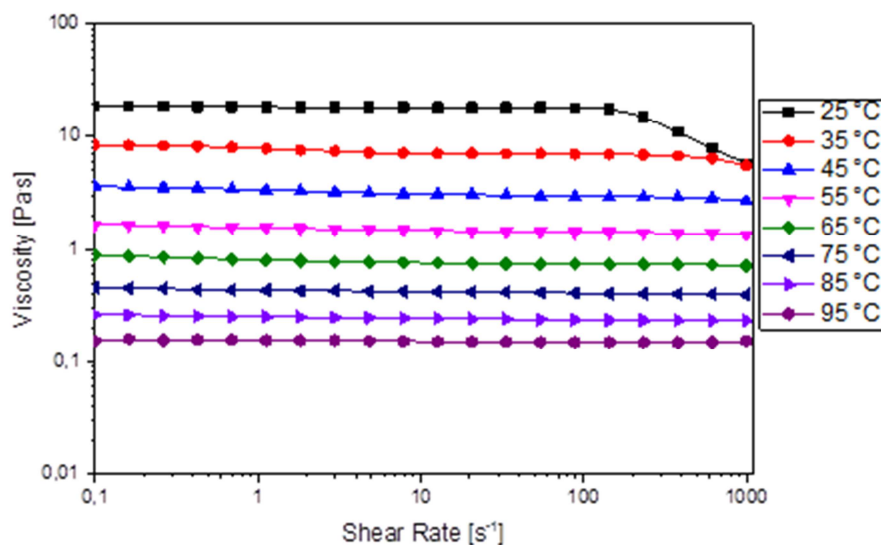


Abbildung 41: Viskositätsverlauf bei von MEA-Carbamat bei unterschiedlichen Scherraten

MEA-Carbamats verhält sich bei 25 °C wie eine Nicht-Newtonsche Flüssigkeit. Es ist eine überproportionale Abnahme der Viskosität zur Scherrate zu erkennen. Dieses Verhalten nennt man strukturviskos. Es zeigt sich bei Systemen die eine innere Struktur aufweisen. Bei der Erhöhung der Scherrate werden diese Strukturen zerstört und die Viskosität des Systems nimmt ab.⁸² Dieses Verhalten des Carbamats weist auf starke Wechselwirkungen unter den Molekülen hin. Durch die ionische Struktur sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen vorhanden. Zudem bilden sich noch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den polarisierten Wasserstoffatomen der OH- und NH-Gruppen mit dem ebenfalls polarisierten Sauerstoff und Stickstoffatomen aus und bilden eine Ringstruktur aus (Abbildung 9). Bei höheren Temperaturen nimmt die Stärke dieser beiden Wechselwirkungen durch die Erhöhung der molekularen Bewegung ab. Ein strukturviskoses Verhalten von MEA-Carbamat kann nicht mehr beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Viskosität zeigen, dass MEA-Carbamat im untersuchten Messbereich von 25 bis 95 °C als ionische Flüssigkeit vorliegt. Der nicht vorhandene Schmelzpeak im DSC-Thermogramm bestätigt das Ergebnis (siehe Abbildung 37).

8.3.1.9 Dichte

Die Dichte des MEA-Carbamats wurde mit einem Pyknometer ermittelt. Die Dichte wurde bei 50 °C gemessen und anschließend mit dem Ausreißertest nach Grubbs kontrolliert (Tabelle 14). Die Dichte des Carbamats beträgt 1,235 g/mL (50 °C). Dieses Ergebnis deckt sich damit, dass das MEA-Carbamat als untere Phase separiert wird. Zudem gibt Victor López López in seiner Dissertation eine Dichte von 1,25 g/mL bei 25 °C an.⁸³

Tabelle 14: Dichtebestimmung von MEA-Carbamat

| Messung | Masse MEA-Carbamat [g] | Dichte MEA-Carbamat [g/mL] | Abweichung vom Mittelwert |
|--|------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 1 | 12,289 | 1,235 | 0,000 |
| 2 | 12,280 | 1,234 | 0,001 |
| 3 | 12,309 | 1,237 | -0,002 |
| 4 | 12,301 | 1,236 | -0,001 |
| 5 | 12,287 | 1,235 | 0,001 |
| Mittelwert | | 1,235 | |
| Standardabweichung | | 0,001 | |
| Prüfgröße | | 1,519 | |
| 3 σ (99,73 %) | | 1,78 | |

8.3.1.10 Leitfähigkeit

Neben der Dichte ist auch die Leitfähigkeit des MEA-Carbamats sehr stark von der Temperatur abhängig (Abbildung 42). Je niedriger die Temperatur ist, desto niedriger ist auch die Leitfähigkeit des Carbamats. Bei sehr niedrigen Temperaturen besitzt das Carbat kaum eine Leitfähigkeit, bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur $1,5\text{ }\mu\text{S/cm}$. Die geringe Leitfähigkeit zeigt, dass das MEA-Carbat nicht kristallin sondern amorph vorliegt. Der Glasübergang in dem DSC-Diagramm (siehe Abbildung 37) bestätigt, dass selbst bei einer Temperatur von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ von keine Kristallisation aufgetreten ist.

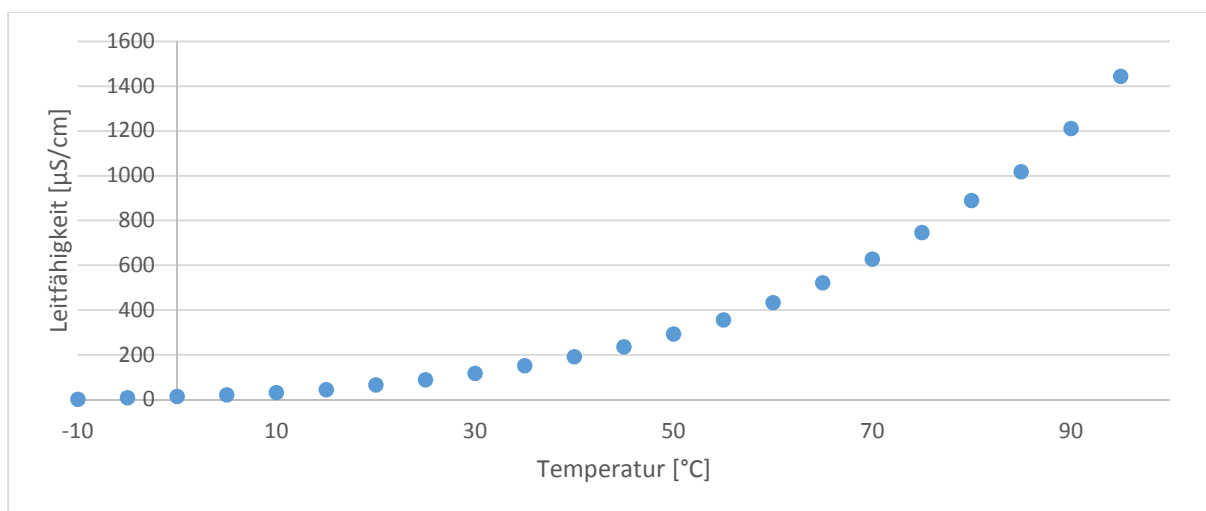


Abbildung 42: Leitfähigkeit von MEA-Carbat in Abhängigkeit der Temperatur

Bei steigender Temperatur und somit auch steigender Beweglichkeit der Ionen bzw. sinkender Viskosität (8.3.1.8), steigt die Leitfähigkeit an. So ist bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Leitfähigkeit von $292\text{ }\mu\text{S/cm}$ und bei $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ von $1443\text{ }\mu\text{S/cm}$ gegeben. Die relative hohe Leitfähigkeit zeigt erneut den ionischen Charakter der Flüssigkeit.

8.3.1.11 Untersuchung der Hansen-Parameter

Des Weiteren wurden die Löslichkeit des Carbamats in verschiedenen Lösemitteln untersucht (Tabelle 15). Dieses erfolgte um eine Abschätzung zum Einsatz des Carbamats als ionische Flüssigkeit treffen zu können. Die Löslichkeitsbestimmung könnte auch als Grundlage zum Einsatz des CO_2 im MEA-Carbat als C_1 -Synthesebaustein für die Carbon Capture and Utilization-Technologie (CCU) verwendet werden. In dieser Technologie wird das abgetrennte CO_2 anschließend als chemischer Rohstoff genutzt und muss somit nicht

gespeichert werden. Hierbei ist es wichtig ein geeignetes Lösungsmittel zu finden in denen anschließend eine Reaktion durchgeführt werden kann, in welchem das CO₂ umgesetzt wird. Eine Möglichkeit wäre beispielsweise die Bildung eines organischen Carbonates wie Dimethylcarbonat. Dieses könnte bei der großtechnischen Herstellung von Polycarbonaten das giftige Phosgen ersetzt.

Hansen-Parameter teilen die Löslichkeit in drei Einzelkomponenten auf, die London-Wechselwirkungen δ_D , die dipolaren Wechselwirkungen δ_P und die Wasserstoffbrückenbindungen δ_H .

Tabelle 15: Untersuchung der Mischbarkeit von MEA-Carbamat in verschiedenen Lösungsmitteln und der relative Energieabstand (RED)

| Name | δ_D | δ_P | δ_H | Score | RED |
|-----------------------|------------|------------|------------|-------|-----|
| Aceton | 15,5 | 10,4 | 7,0 | 6 | 1,4 |
| Wasser | 15,5 | 16,0 | 42,3 | 1 | 0,6 |
| Ethanol | 15,8 | 8,8 | 19,4 | 1 | 1,0 |
| DMF | 17,4 | 13,7 | 11,3 | 2 | 1,0 |
| Toluol | 18,0 | 1,4 | 2,0 | 6 | 2,1 |
| N-Hexan | 14,9 | 0,0 | 0,0 | 6 | 2,5 |
| Ethylacetat | 15,8 | 5,3 | 7,2 | 5 | 1,5 |
| Triethylenglykol | 16,0 | 12,5 | 18,6 | 1 | 0,6 |
| 1,2 - Butandiol | 16,0 | 8,7 | 19,5 | 2 | 0,9 |
| THF | 16,8 | 5,7 | 8,0 | 5 | 1,4 |
| 1 - Hexadekan | 16,3 | 0,0 | 0,0 | 6 | 2,5 |
| 2-Ethyl - 1 - hexanol | 15,9 | 3,3 | 11,8 | 4 | 1,4 |

1 = sehr gut mischbar....6= nicht mischbar

Lösemittel mit bekannten Parametern werden eingesetzt. Rechnerisch können diese Parameter nun von einer unbekannten Substanz durch die Löslichkeitsversuche ermittelt werden. Mit der HSPiP-Software konnten die Hansen-Sphäre für MEA-Carbamat berechnet werden (Abbildung 43).

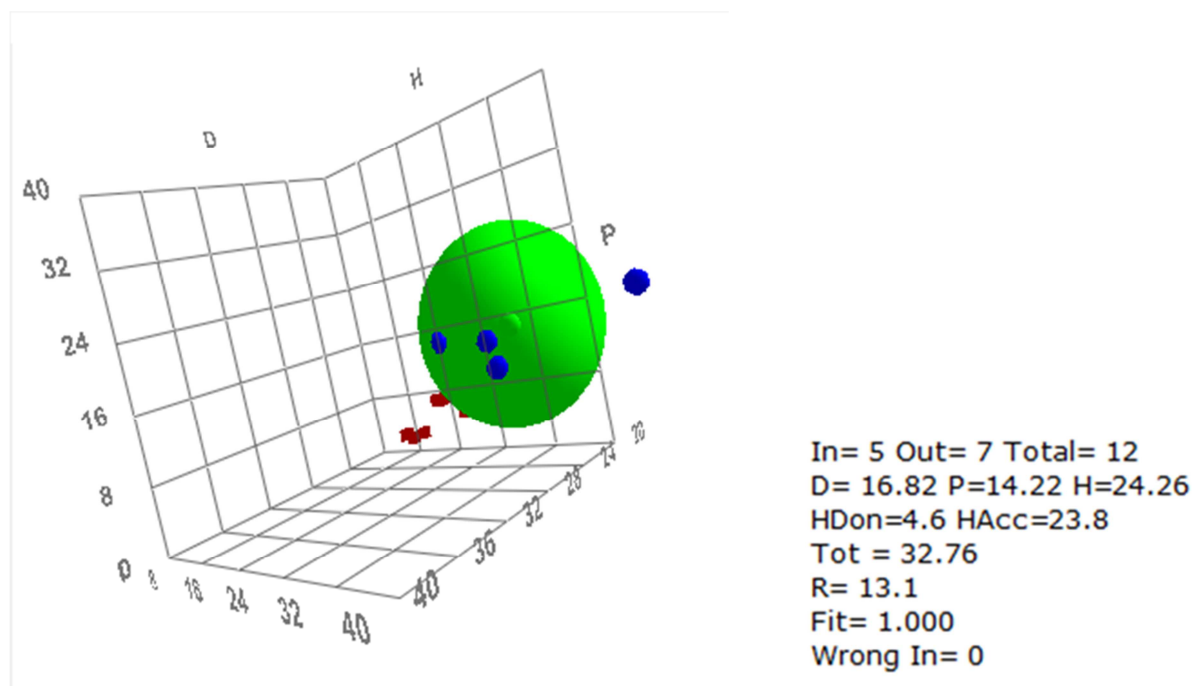


Abbildung 43: Hansen-Sphäre für MEA-Carbamat (blaue Kugeln sind gute Lösemittel, rote Würfel sind schlechte)

MEA-Carbamat sind die Hansen-Parameter $\delta_D = 16,8$; $\delta_P = 14,2$ und $\delta_H = 24,3$.

Wenn man sich nun die Zusammensetzung der Wechselwirkungen des Carbamats mit den Lösungsmitteln näher betrachtet fällt auf, dass sich die dipolaren Wechselwirkungen im Vergleich zum freien Amin MEA nicht stark so stark unterscheiden, wie man es für eine ionische Flüssigkeit erwarten würde. Zur Auswertung wird der Literaturwert von MEA hinzugezogen. Die Einzelwerte betragen δ_D : 17,0; δ_P : 15,5 und δ_H : 21,2.⁸⁴ Der Wert δ_P der dipolaren Wechselwirkungen sinkt im Vergleich zum MEA sogar um 1,3, obwohl durch die Carbamatbildung Ionen entstehen. Auffällig ist die Erhöhung des Anteils der Wasserstoffbrückenbindungen im Löslichkeitsverhalten, dieser beträgt 24,3. Der Anteil der London-Wechselwirkungen bleibt nahezu konstant. Die geringeren dipolaren Wechselwirkungen weisen auf eine sehr starke Abschirmung der Ladungen hin, welche durch intramolekulare Wechselwirkungen auftreten kann (Abbildung 9). Für die Löslichkeit des Carbamats sind Wasserstoffbrückenbindungen von entscheidender Bedeutung, so löst sich das MEA-Carbamat in den Lösungsmittel am besten, in dem der Anteil der Wasserstoffbrückenbindungen hoch ist. In Aceton zum Beispiel ist zwar der Anteil der dipolaren Wechselwirkungen recht hoch; trotzdem ist das Carbamat nicht löslich.

8.3.1.12 Zwischenfazit MEA-Carbamatcharakterisierung

Die gebildete MEA-Carbamatphase aus dem Absorbersystem MEA/DEGMBE weist sehr gute Eigenschaften für den Einsatz in CO₂-Gaswäsche auf. Durch die hohe Reinheit von 98 % der unteren Carbamat-Phase enthält die zu regenerierende Lösung einen hohen Massenanteil von über 26 % CO₂. Die DSC-Analysen ergaben, dass pro kg regeneriertem CO₂ ein Energiebetrag von 1957 kJ aufgebracht werden muss. Die Desorption startet ab einer Temperatur von ca. 50 °C. Für Desorber sind jedoch Temperaturen über 120 °C empfehlenswert um eine hohe Desorptionsgeschwindigkeit zu gewährleisten.

Die Viskositäts- und Leitfähigkeitsmessungen zeigen, dass MEA-Carbamat als ionische Flüssigkeit vorliegt. Die Schmelzenergie des Kristallgitters muss daher bei der Desorption nicht berücksichtigt werden. In der technischen Anlage kann es zu keiner Kristallisation kommen. Auf Grund der starken intra- und intermolekularen Wechselwirkungen bildet sich kein Kristallgitter aus. Spektroskopische Untersuchungen und die Hansen-Parameter bestätigen diese Wechselwirkungen. Die wichtigen Prozessgrößen Viskosität und Dichte wurden gegen die Temperatur aufgenommen.

8.3.2 Diethanolamin-Carbamat

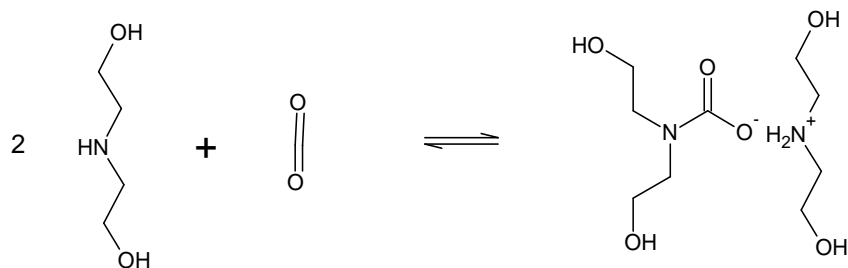


Abbildung 44: Reaktionsgleichung der Bildung des DEA-Carbamats aus CO₂ und DEA

8.3.2.1 Elementaranalyse

Zur Untersuchung der Reinheit des DEA-Carbamats werden die Kristalle des Carbamats mittels Elementaranalyse untersucht. Wie bei der MEA-Carbamat-Charakterisierung werden Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffanteil quantifiziert.

Die Elementaranalyse ergab die in (Tabelle 16) dargestellten Ergebnisse. Es ist deutlich zu sehen, dass Standardabweichung sehr gering ist. Die insgesamt erfasste Masse der untersuchten Elemente beträgt 96,2 m%. Die Abweichung der theoretischen 100 m% ergibt somit 3,8 m%, da nur diese Elemente in der Probe vorhanden sind.

Tabelle 16: Elementarzusammensetzung von DEA-Carbamat-Kristalls

| Messung | C [m%] | H [m%] | N [m%] | O [m%] |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 40,7 | 9,06 | 10,9 | 35,6 |
| 2 | 40,5 | 9,15 | 11,0 | 35,5 |
| Mittelwert | 40,6 | 9,11 | 11,0 | 35,6 |
| Standardabweichung | 0,10 | 0,04 | 0,05 | 0,05 |

Der Vergleich der analysierten Werte mit dem theoretischen zeigt nur sehr geringe Abweichungen (Tabelle 17). Es verdeutlicht die Reinheit des aus dem Absorptionsprozess isolierten DEA-Carbamats.

Tabelle 17: Abweichung der Elementarzusammensetzung von DEA-Carbamat

| Element | theoretisch [m%] | MEA-Carbamat-Phase [m%] | Abweichung [m%] |
|---------|---------------------|----------------------------|--------------------|
| C | 42,5 | 40,6 | 1,9 |
| H | 8,7 | 9,1 | 0,4 |
| N | 11,0 | 11,0 | 0,0 |
| O | 37,8 | 35,6 | -2,2 |

8.3.2.2 TOC-TNb

Die wässrige Lösung des zuvor isolierten DEA-Kristall wird mittels TOC-TNb-Analyse untersucht. Die Kristalle wurden abgenutscht, aber nicht zur Reinigung gewaschen, da dieses in der technischen Anwendung auch nicht erfolgen würde. Es wurde eine 5-fach Bestimmung des Kohlenstoff- und Stickstoffgehaltes durchgeführt. Die Verdünnung beträgt ca. 1/250 für die Kohlenstoffbestimmung, für den Stickstoffwert 1/2500.

Die aus den Einwaagen und der Formel 7-4 bestimmte Verdünnungsfaktoren betragen 3,70 (C) und 0,371 (N). Die Bestimmung des Massenanteils w aus Formel 7-9 ergibt

$$x(C) = \frac{1652,93 \left[\frac{mg}{L} \right]}{1000 \left[\frac{mg}{L} \right] * 3,7} * 100 \text{ m\%} * 0,986 = 44,1 \text{ m\%}$$

Formel 8-7

$$x(N) = \frac{35,22 \left[\frac{mg}{L} \right]}{1000 \left[\frac{mg}{L} \right] * 0,371} * 100 \text{ m\%} * 1,189 = 11,5 \text{ m\%}$$

Formel 8-8

Die Reinheit der Probe wird mit Formel 8-3 ermittelt. Die Ermittlung des Reinheitsgrad R_g für das DEA-Carbamat erfolgt über den Kohlenstoff- sowie den Stickstoffanteil (Tabelle 18).

Die Werte sind überproportional zu dem zu erwarten Werten und somit beträgt die Reinheit über 100 m%, es wird daher mit der größten Abweichung zu 100 % gerechnet. Die angenommene Reinheit beträgt 96,2 m%.

Tabelle 18: Abweichung der DEA-Carbamat-Zusammensetzung bei der TOC-TNb-Analyse

| Element | theoretisch [m%] | DEA-Carbamat [m%] | Reinheit (R_g) [m%] |
|---------|---------------------|----------------------|----------------------------|
| C | 42,5 | 44,1 | 103,8 |
| N | 11 | 11,2 | 101,8 |

8.3.2.3 Infrarotspektroskopie

Zur weiteren Carbamatcharakterisierung werden von DEA und DEA-Carbamat infrarotspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Wie bei der Auswertung des MEA-Carbamat-Spektrums erfolgt die Auswertung mit IR-Schwingungstabellen.⁷⁸

Im DEA-Spektrum sind die Peaks der Valenzschwingungen vom Wasserstoff der OH- und NH-Gruppen nicht basisliniengetrennt. Der Gemeinschaftspeak liegt im Bereich von 3000 bis 3500 cm^{-1} . Zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist der Doppelpeak der CH_2 -Valenzschwingungen bei 2860 und 2950 cm^{-1} deutlich sichtbar. Die Breite der Peaks im anschließenden Bereich weist wieder auf starke Wasserstoffbrückenbindungen der NH- und OH-Gruppen hin.

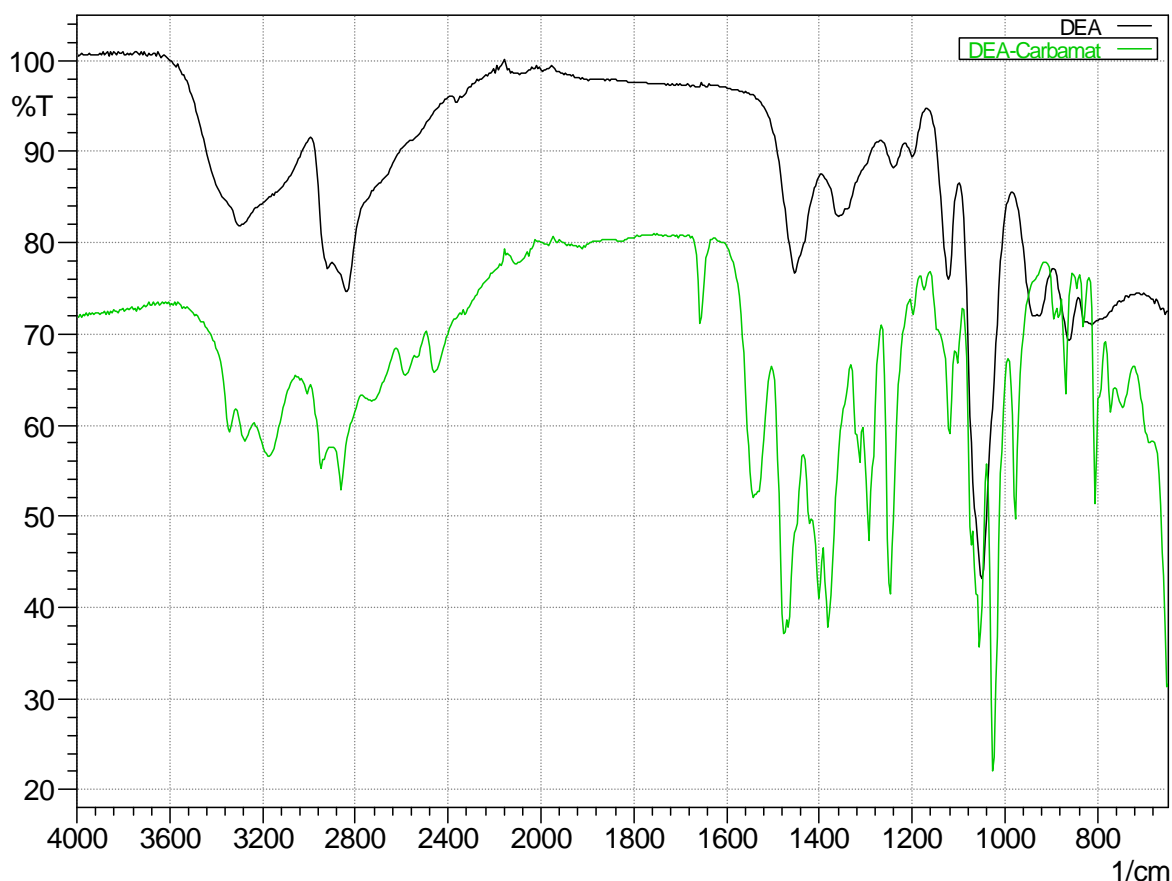


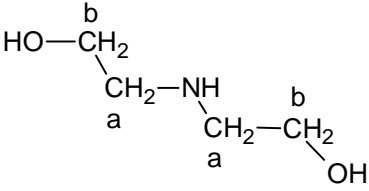
Abbildung 45: IR-Spektren-Vergleich DEACO und DEA

Die Peaks bei 3172, 3277 und 3345 cm^{-1} des DEA-Carbamat-Spektrums stammen von den OH- und NH-Valenzschwingungen. Bei dem DEA-Carbamat ist, im Gegensatz zum MEA-Carbamat und dem freien Amin DEA, eine Aufspaltung der Valenzschwingungen der O-H- und N-H-Gruppe in Spektrum erkennbar. Das MEA-Carbamat liegt amorph vor, das DEA-Carbamat hingegen kristallin. Diese Ausrichtung der einzelnen Moleküle ergibt eine bessere Aufspaltung der Einzelpeaks. Zwischen 2100 und 2700 cm^{-1} sind verschiedene Peaks zu finden. Im Bereich von 2500 bis 2700 cm^{-1} sind die Ober- und Kombinationsschwingungen von Carbonyl-Verbindungen zu finden, bei Aminosäuren treten zudem häufig zwei Banden bei ca. 2500 und ca. 2100 cm^{-1} auf. Des Weiteren befindet sich auch die Schwingung der NH_2^+ -Valenzschwingung in dem Bereich von 2250 bis 2700 cm^{-1} . Dieser Peak ist im festen Zustand oft infolge von Oberschwingungen breit. Da sich diese Bereiche der Schwingungen stark überschneiden ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Bei einer Wellenzahl von 1656 cm^{-1} ist die C=O-Deformationsschwingung zu deutlich erkennen. Die NH_2^+ -Schwingung ist bei 1549 cm^{-1} zu finden.

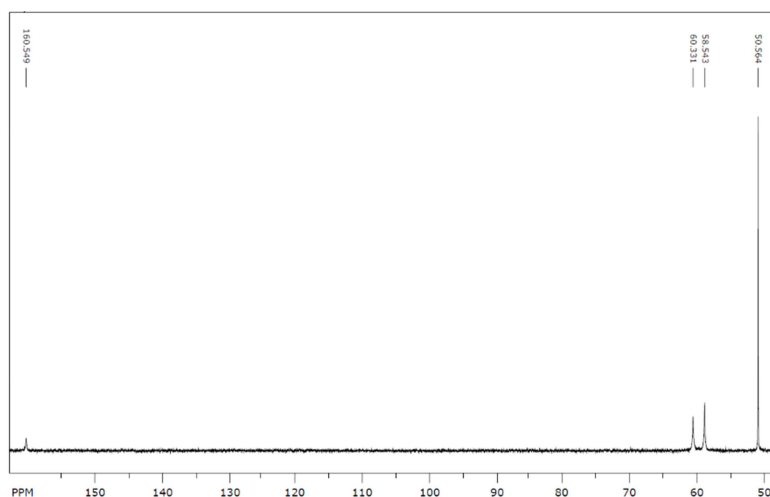
8.3.2.4 Kernresonanz-Spektroskopie

Zur weiteren Analyse des DEA-Carbamats wurde ebenfalls die Kernresonanz-Spektroskopie als Hilfsmittel hinzugezogen. Die Auswertung der Spektren erfolgt mit dem aufgenommenen Vergleichsspektrum des DEA und den Tabellen zur chemischen Verschiebung.⁷⁸ Im Spektrum des DEA sind zwei Banden zu finden (Tabelle 19). Diese Banden im ^1H -NMR sind jeweils als Triplet aufgespalten.

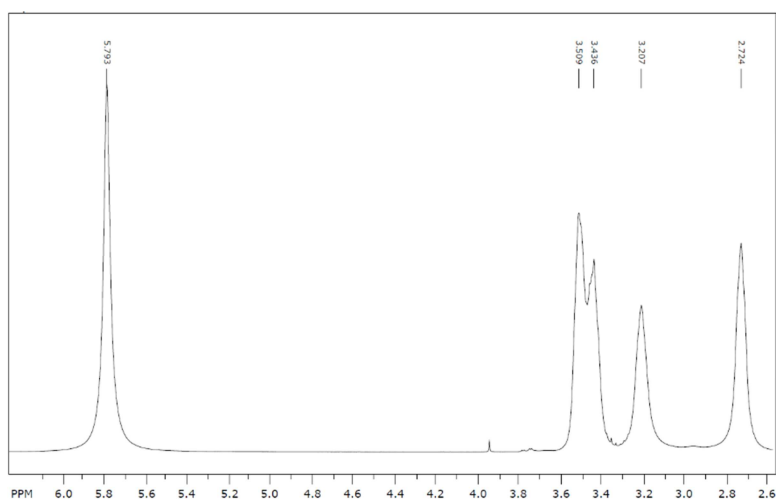
Tabelle 19: Chemische Verschiebung im ^1H - und ^{13}C -NMR von MEA

| Stoff | Signal |
|---|--|
|  | a: 52 ppm (^{13}C); 2,5 ppm (^1H) b: 60 ppm (^{13}C); 3,4 ppm (^1H) |

Im Spektrum des DEA-Carbamats sind zusätzliche Banden erkennbar (Abbildung 46). Die Bande bei einer chemischen Verschiebung von 161 ppm stammt von dem Carboxyl-Kohlenstoff. Sehr auffällig im Spektrum ist, dass eine der Banden des Kohlenstoffatoms der CH_2 -Gruppen ist aufgespalten die andere jedoch nicht. Die aufgespaltene Bande stammt von der CH_2 -Gruppe an der die Hydroxylgruppe. Die Peaks sind bei einer Verschiebung von 59 und 60 ppm zu erkennen. Die Aufspaltung kommt durch die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen des DEA-Anions bzw. des DEA-Kations (siehe Abbildung 44). Die Auflösung des Spektrums scheint für die Ausspaltung des Kohlenstoffatomsignals, im ^{13}C -NMR, an dem Stickstoffatom nicht auszureichen. Eine Aufspaltung dieses Signals ist in einer wässrigen DEA-Lösung und anschließender CO_2 -Absorption gerade erkennbar.⁸⁵

Abbildung 46: ^{13}C -NMR-Spektrum von DEA-Carbamat

Eine eindeutigere Aufspaltung der Signale des An- und Kations ist in dem ^1H -NMR zu sehen (Abbildung 47). Wie in dem MEA-Carbamat-Spektrum ist die höchste chemische Verschiebung die der Ammoniumgruppe. Sie liegt bei 5,8 ppm. Im Gegensatz zum ^{13}C -NMR-Spektrum ist die Aufspaltung der Wasserstoffatome zur Nachbarschaft des Stickstoffatoms deutlicher nachweisbar. Der strukturelle Unterschied der $(\text{RCH}_2)\text{N}-\text{COO}^-$ -Gruppe zur $(\text{R}_2)\text{NH}_2^+$ -Gruppe ist in dem ^1H -NMR-Spektrum erkennbar. Diese Peaks treten basisliniengetreunt bei 2,7 und 3,2 ppm auf. Auch die Spaltung Wasserstoffsignale der CH_2 -Gruppen in Nachbarschaft zur Hydroxylgruppe sichtbar. Die Signale der An- und Kations sind jedoch nicht basisliniengetreunt.

Abbildung 47: ^1H -NMR-Spektrum von DEA-Carbamat

8.3.2.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die energetischen Betrachtungen des DEA-Carbamats erfolgten mittels DSC. Wie bei der Analyse des MEA-Carbamats wurde auch eine Dreifach-Bestimmung durchgeführt (Abbildung 48). Im Gegensatz zum Carbamat des MEA liegt das DEA-Carbamat kristallin vor. Somit ist in dem DSC-Thermogramm auch ein Schmelzpeak zu sehen. Der Mittelwert der 3-fach-Analyse liegt bei 70,1 °C, dieses ist der Schmelzpunkt des Carbamats. Durch die kristalline Form ist in dem Thermogramm kein Glasübergang zu erkennen.

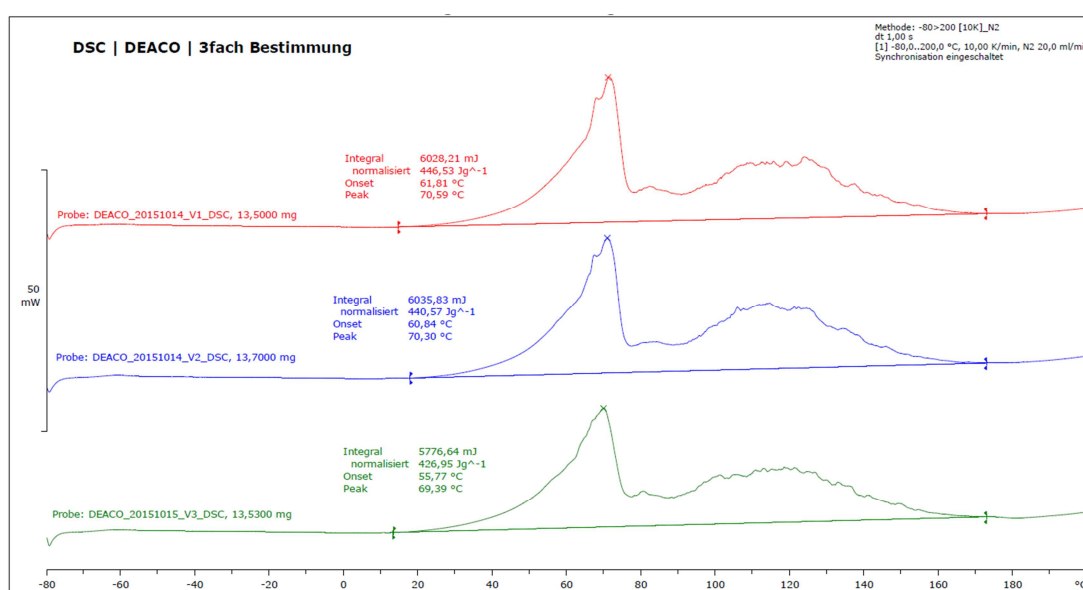


Abbildung 48: DCS-Analyse des DEA-Carbamats

Die Energie die zur Desorption benötigt wird setzt sich im Fall vom DEA-Carbamat aus der Energie die aufgebracht werden muss um die Gitterenergie des Kristalls aufzubrechen und der eigentlichen Reaktionsenergie, die zur CO₂-Freisetzung benötigt wird, zusammen (Tabelle 20). Der Mittelwert der benötigten Gesamtenergie beträgt 2530,9 kJ pro kg freigesetztes CO₂.

Tabelle 20: Gesamtenergie zur Desorption von DEA-Carbamat

| Messung | Schmelzpeak [°C] | DEA-Carbamat Gesamt [J/g] | DEA-Carbamat Gesamt [kJ/mol] | DEA-Carbamat Gesamt [kJ/kg CO ₂] |
|---------------------------|------------------|---------------------------|------------------------------|--|
| 1 | 70,6 | 446,5 | 113,6 | 2580,1 |
| 2 | 70,3 | 440,6 | 112,0 | 2545,6 |
| 3 | 69,4 | 427,0 | 108,6 | 2466,9 |
| Mittelwert | 70,1 | 438,0 | 111,4 | 2530,9 |
| Standardabweichung | 0,6 | 10,0 | 2,6 | 58,0 |

Um diesen energetischen Aufwand in seine zwei Einzelkomponenten aufzulösen wird der Literaturwert der Desorption des Carbamats von 1628 kJ/kg CO₂ hinzugezogen.⁸⁰ So kann die benötigte Schmelzenergie des Kristalls bestimmt werden. Eine direkte Aussage aus dem Thermogramm kann nicht erfolgen, da ab einer Temperatur von ca. 50 °C es schon zu der Desorption des CO₂ kommt wodurch sich die beiden Peaks überlagern (siehe Abschnitt 8.3.2.6). Wenn man nun den Literaturwert der Desorption von dem Mittelwert der Gesamtenergie abzieht erhält man die Schmelzenergie des Carbamats. Diese beträgt 902,9 kJ pro kg freigesetztes CO₂. Durch diesen zusätzlichen Energieaufwand ist die Gesamtenergie größer als bei dem MEA-Carbamat. Es konnte beobachtet werden, dass die Kristallisation des DEA-Carbamats erst verzögert eintritt. Durch einen Impfkristall kann diese jedoch ausgelöst werden. Eine spontane Kristallisation kann einer großtechnischen Anlage zu massiven Problem führen. Daher ist zu empfehlen die Anlage oberhalb der Schmelztemperatur zu betreiben oder die Kristallisation gezielt zu inhibieren. Oberhalb des Schmelzpunktes fällt DEA-Carbamat, wie MEA-Carbamat, als viskose Flüssigkeit aus und bildet ebenfalls eine eigenständige Phase.

8.3.2.6 Thermogravimetrische Analyse

Zur weiteren energetischen Charakterisierung des DEA-Carbamats wurde eine TGA durchgeführt (Abbildung 49). Aus der Analyse wird deutlich, dass ab einer Temperatur von ca. 45 °C ein Masseverlust erfolgt. Der Masseverlust steigt bis zu einer Temperatur von 100 °C stetig an. Bis zu einer Temperatur von 130 °C erfolgt weiterhin ein Masseverlust, die Geschwindigkeit des Verlustes ist nicht mehr so hoch. An diesem lokalen Tiefpunkt sind bereits 17,3 % der Gesamtmasse aus dem System entwichen. Der Massenanteil des CO₂ im DEA-Carbamat beträgt ebenfalls 17,3 %. Bei einer Temperatur von 130 °C ist das CO₂ somit aus dem System entfernt. Anschließend wird das freie Amin DEA verdampft. Durch die Austragung des DEA in der Gasphase mit Hilfe des Inertgas N₂ ist schon vor dem Siedepunkt von 280 °C ein nahezu vollständiger Masseverlust erreicht. Der Rückstand bei 300 °C beträgt nur 0,1 % der Gesamtmasse.

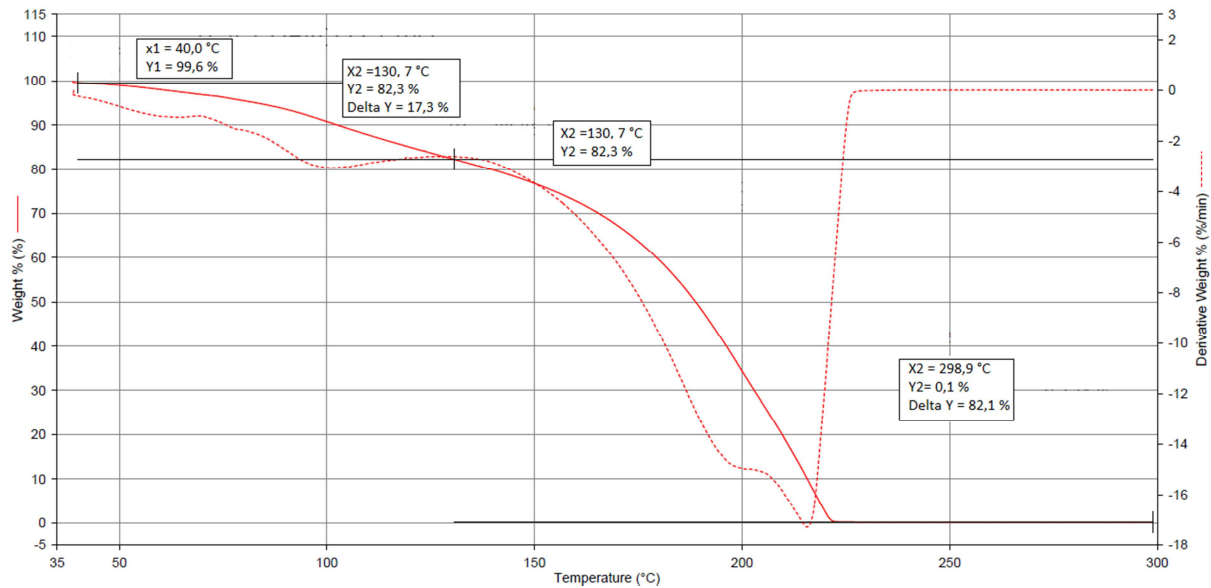


Abbildung 49: TGA von DEA-Carbamat

8.3.2.7 Zwischenfazit DEA-Carbamatcharakterisierung

In DEGMBE fällt DEA nach der Umsetzung mit CO₂ als kristallines Carbamat aus. In der Absorptionstechnologie kann der Feststoff abgetrennt und ohne thermische Behandlung des Lösungsmittels regeneriert werden. Das TOC-TNb-Ergebnis ergab eine Kristallreinheit von 96 %. Die Identifizierung des DEA-Carbamats erfolgte durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen. Diese zeigten auch intra- und intermolekulare Wechselwirkungen des Moleküls.

Die thermogravimetrische Analyse zeigt einen Masseverlust ab ca. 50 °C. Für eine ausreichend hohe Desorptionsrate sollte die Temperatur jedoch über 100 °C liegen. Der energetische Aufwand liegt bei 2531 kJ pro kg freigesetzten CO₂. In diesen Energiebetrag geht die Schmelzenergie des Kristallgitters mit 903 kJ ein. Die Schmelztemperatur von DEA-Carbamat liegt bei 70 °C. Eine technische Anlage könnte oberhalb dieser Temperatur betrieben werden, die Phasentrennung liegt dann flüssig/flüssig vor. Die Schmelzenergie müsste somit nicht aufgebracht werden.

8.4 Vergleich der Absorptionsraten vom MEA-DEGMBE-System und den konventionellen wässrigen System

Der Einfluss des Lösungsmittels spiegelt sich auch in dem Vergleich vom Verlauf der Absorptionsraten zwischen dem wässrigen und den DEGMBE-System wider (Abbildung 50). Alle Parameter der Versuchsreihen, wie die Temperatur von 25 °C, waren identisch, so dass die Veränderung der Absorptionsrate bezüglich der CO₂-Absorption auf das Lösungsmittel zurückzuführen ist.

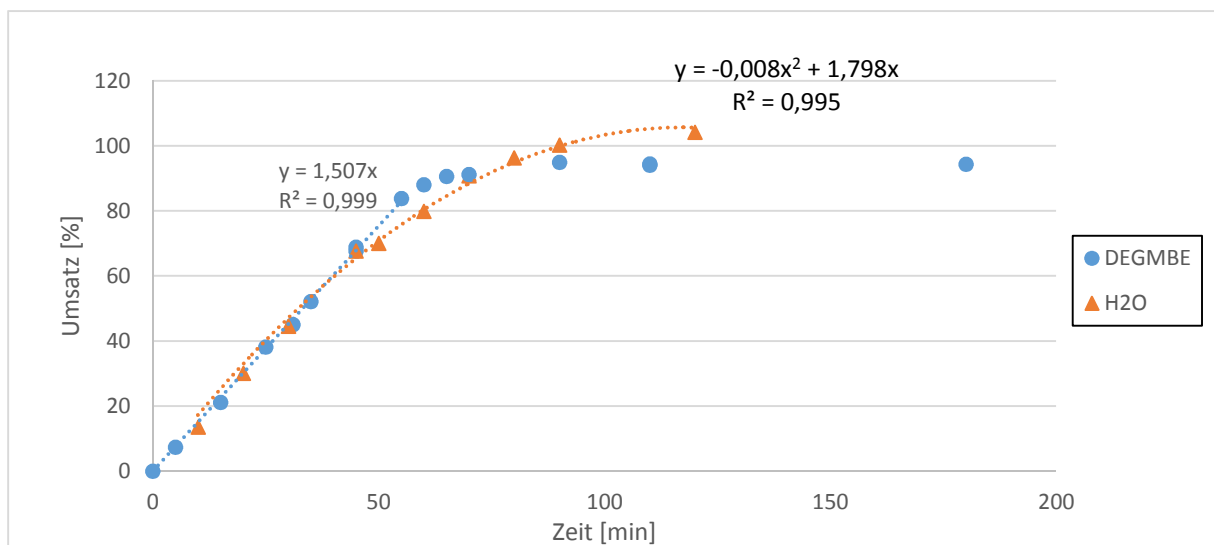


Abbildung 50: Vergleich der CO₂-Aufnahme eines konventionellen MEA-System und einen DEGMBE-MEA-System

Das wässrige System zeigt den für homogene chemische Gleichgewichtsreaktionen typischen Verlauf und lässt sich mit einem Polynom 2. Ordnung sehr gut beschreiben (Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,995$). Im Anfangsbereich, also bei einem sehr geringen Carbamat-Anteil, ist die Absorptionsrate sehr schnell, da noch eine hohe Konzentration an freiem Amin in dem Gemisch vorhanden ist. Je höher der Carbamat-Anteil wird und somit je mehr sich das System dem Gleichgewicht nähert, desto geringer wird die Absorptionsrate. Bei hohen Umsätzen des wässrigen Systems gewinnt ein zusätzliches Gleichgewicht an Bedeutung. Es handelt sich um das Gleichgewicht der Carbamat-Hydrolyse zum Hydrogencarbonat (siehe Abbildung 11 und Abbildung 12).

Das heterogene DEGMBE-System weist hingegen einen linearen Bereich bis zum Umsatz von 84 % auf. Bis zu diesem Umsatz ist keine Änderung der Absorptionsrate zu erkennen, obwohl der Carbamat-Anteil der Gesamtlösung deutlich erhöht wurde. Der Einfluss der

Viskositätsänderung gegen den Umsatz ist auf die Absorptionsrate durch die Separation des MEA-Carbamats deutlich geringer. Das hoch viskose MEA-Carbamat trennt sich von der Reaktionsphase. Beobachtungen zeigen, dass sich ab ca. 64 % Umsatz eine Emulsion über der Carbamatphase bildet, anschließend setzt sich diese ab und die obere Phase ist erneut klar. Der Vergleich beider Absorptionskurven zeigt, dass bis zu einem Umsatz von ca. 40 % die Absorptionsraten relativ identisch sind, danach verlässt das Polynom den linearen Bereich und die Absorptionsrate pro Zeiteinheit sinkt. Bei dem DEGMBE-System hingegen bleibt diese Rate bis zu einem Umsatz von 84 % konstant. Erst ab 91 % weist das wässrige System bezogen auf die Absorptionsrate wieder Vorteile gegen über dem DEMBE-System auf. Dort ist der Carbamat-Anteil sehr groß und somit der Anteil des freien Amins sehr klein. Dadurch ist die Absorptionsrate hier sehr niedrig. Bis zu diesem Umsatz folgt den kinetischen Verlauf pseudo-erster Ordnung. Ein Zeichen der starken Diffusionsabhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 7.2).

Für technische Anwendungen sollte man in Betracht ziehen, ob es sinnvoller ist die CO₂-Aufnahme nur im linearen Geschwindigkeitsbereich der Absorption durchzuführen. Es wird im Gegensatz zum konventionellen System nur die Carbamatphase thermisch behandelt. Das noch nicht umgesetzte MEA im DEGMBE kann nach dem Mischen mit dem regenerierten MEA aus MEA-Carbamat wieder eingesetzt werden. Die CO₂-Aufnahme bleibt über den gesamten Absorptionsverlauf konstant hoch, die maximale Kapazität des Systems wird allerdings nicht ausgenutzt.

8.5 Vergleich der Absorptionsrate vom MEA-DEGMBE-System und dem DEA-DEGMBE-System

Die beiden entwickelten Systeme werden nun direkt miteinander verglichen. Hierzu wurden Absorptionssysteme mit DEGMBE als Lösungsmittel eingesetzt. Alle anderen Parameter wie die Temperatur (25°C), der CO₂-Volumenstrom und die Einleitungstiefe wurden konstant gehalten, so dass die unterschiedlichen Absorptionsraten auf die unterschiedlichen Amine zurückzuführen sind. Die eingesetzte Konzentration von MEA ist 30 m%, dieses entspricht 4,91 mol Amin/kg Waschlösung. Um die gleiche Anzahl an reaktiven Amingruppen zu erhalten wird bei DEA eine 51,6 m%ige Waschlösung eingesetzt, welches auch 4,91 mol Amin/kg Waschlösung entspricht. Der Vergleich des linearen Bereiches der Kurven ergibt,

dass die CO_2 -Aufnahme von MEA in diesem System ca. 3,5-mal größer ist als bei DEA (Abbildung 51).

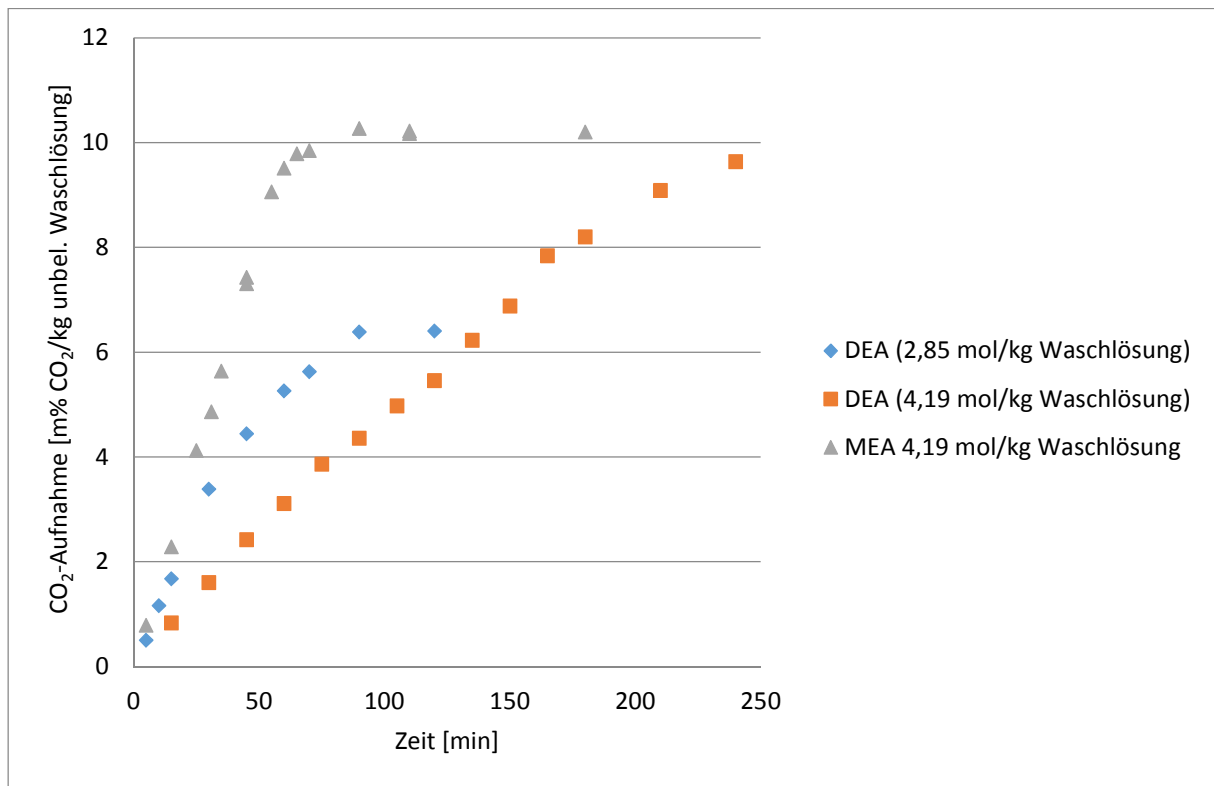


Abbildung 51: Vergleich der Absorptionsrate von MEA und DEA (4,19 mol Amin/kg Waschlösung)

Die 51,6 m% DEA Lösung weist jedoch eine höhere Viskosität als die 30 m%-ige auf. Daher wird auch eine 30 m% DEA-Waschlösung mit dem MEA-System verglichen. Trotz einer Reduktion des Absorbers von 4,91 mol DEA/kg Waschlösung auf 2,85 mol DEA/kg Waschlösung, ist die CO_2 -Aufnahme des MEA-Systems im linearen Bereich nur noch ca. 1,4-mal größer. Eine Erhöhung des Aminanteils in der Waschlösung erhöht in diesem Fall die Absorptionsrate nicht. Dieses Ergebnis zeigt, dass nicht nur die Konzentration des Absorbers eine entscheidende Rolle auf die Absorptionsrate verschiedener Systeme hat, sondern weist auf die Wichtigkeit der Viskosität hin (siehe Formel 6-17). Es ist aber auch zu beachten das MEA höhere Reaktionsgeschwindigkeit besitzt.³¹

8.6 Einfluss der Aminkonzentration

Wie bereits in Abschnitt 8.5 deutlich wird hat die Aminkonzentration einen Einfluss auf die CO₂-Absorption und die Bildungsrate des Carbamats. Zum Einfluss der Konzentration werden die Viskosität, die Absorptionsrate und die Kapazität näher untersucht.

8.6.1 Viskosität

Zur Untersuchung des Einflusses der kinematischen Viskosität auf die CO₂-Aufnahme werden Gemische aus DEGMBE und verschiedenen Aminkonzentrationen vor der Absorption untersucht. Die Temperatur betrug 25 °C. Es wurde jeweils eine 10-fach-Bestimmung durchgeführt. Anschließend wurden die Werte mit dem Ausreißertest nach Grubbs analysiert. Die Unterschiede der bestimmten kinematischen Viskosität werden in Abbildung 52 gezeigt.

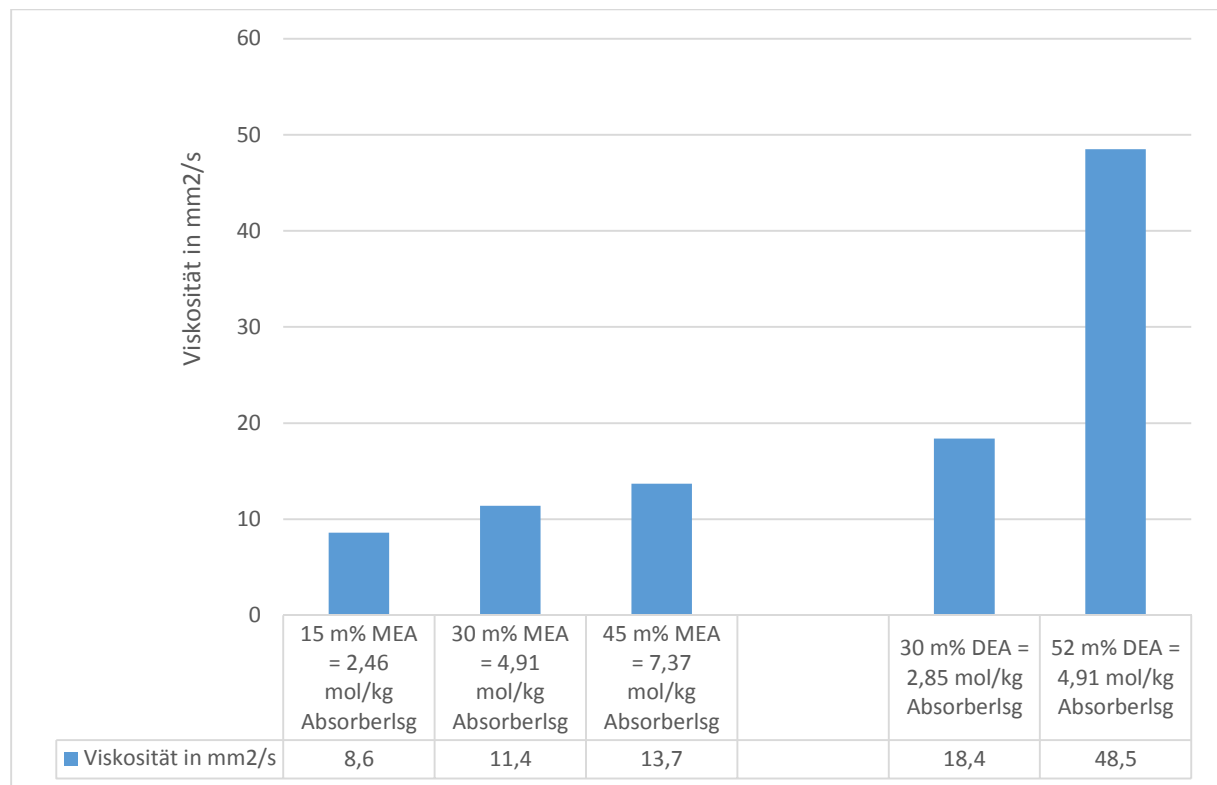


Abbildung 52: Viskosität verschiedener Absorbersysteme vor der Absorption

Der Viskositätsunterschied zwischen den verschiedenen MEA-Systemen ist relativ gering, so unterscheidet sich die Viskosität bei einer Verdopplung der Aminkonzentration von 15 m% auf 30 m% nur um 5,1 mm²/s. Betrachtet man die Viskosität der DEA-Systeme ändert sich der Wert deutlicher. So steigt der Wert von 18,4 mm²/s bei einer DEA-Konzentration von

30 m% auf 48,5 mm²/s bei 52 m%. Der Grund für den größeren Einfluss ist die höhere Viskosität von DEA im Vergleich zur MEA. DEA besitzt zwei freie OH-Gruppen, MEA hingegen nur eine. Im MEA-Molekül werden die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen durch die intramolekularen Wechselwirkungen geschwächt. Durch die intramolekularen Wasserstoffbrücken kann ein Konformer des MEA gebildet werden, welches eine Ringstruktur aufweist (siehe Abbildung 9). Das DEA-Molekül ist ebenfalls in der Lage eine Ringstruktur zu bilden, jedoch enthält das Molekül eine zweite OH-Gruppe welche weiterhin intermolekulare Wasserstoffbrücken zu dem benachbarten Molekül ausbilden kann. Auf Grund der stärkeren Wechselwirkungen der Moleküle untereinander weist DEA eine höhere Viskosität als MEA auf.

8.6.2 Absorptionsrate

Der Vergleich der Absorptionsraten erfolgt ebenfalls bei 25 °C um einen direkten Bezug zur Viskosität ziehen zu können. Hierzu wurde die CO₂-Aufnahme gegen die Zeit gemessen. Anschließend wurden die linearen Bereiche der Absorptionsrate, also den Bereich in dem die CO₂-Aufnahme an größten ist, miteinander verglichen (Tabelle 21).

Tabelle 21: Vergleich des linearen Absorptionsbereiches im Bezug zur Aminkonzentration

| Absorber-System | Steigung der linearen Absorptionsrate | Bestimmtheitsmaß R ² |
|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| MEA 15 m% | 0,1489x | 0,9928 |
| MEA 30 m% | 0,1629x | 0,9983 |
| MEA 45 m% | 0,1606x | 0,9991 |
| DEA 30 m% | 0,1040x | 0,9854 |
| DEA 52 m% | 0,0469x | 0,9918 |

Der größere Einfluss der DEA-Konzentration spiegelt sich auch in Absorptionsrate wider. Wie bereits in Kapitel 8.5 gezeigt ist trotz der Erhöhung des Aminanteils in der Waschlösung keine schnellere CO₂-Aufnahme möglich. Das Gegenteil tritt sogar ein. Die Steigung der 30 m% DEA-Lösung ist 2,2mal größer als die des 52 m%igen Absorbersystems. Die Reaktion findet in einem Bereich statt, in der die Hatta-Zahl größer als 3 ist (siehe Abschnitt 7.2). Die Diffusion des CO₂ in die Grenzphase ist daher eine wichtige Prozessgröße der Absorptionsgeschwindigkeit. Der größere Konzentrationsgradient von DEA gleicht den

Einfluss der Viskositätssteigerung nicht aus (siehe Formel 6-20 und Formel 6-17). Die Absorptionsrate sinkt also.

Im dem MEA-System ist auf Grund der geringeren Änderung der Viskosität der Einfluss deutlich niedriger. Dieses ist in der Abbildung 53 ersichtlich. Die Steigung besitzt nahezu den gleichen Wert. Eine große Steigerung der Absorptionsrate kann also nicht durch die Erhöhung der Aminkonzentration erfolgen.

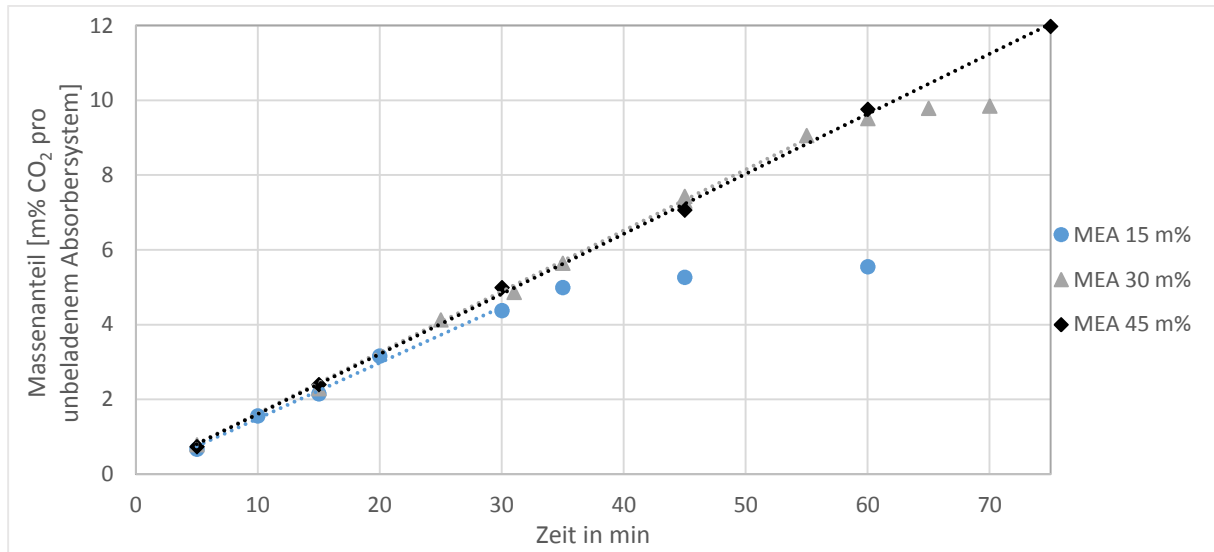


Abbildung 53: Vergleich des linearen Absorptionsbereiches im Bezug zur MEA-Konzentration

Vergleicht man die Kapazität des Absorbers in diesem linearen Bereich, stellt man fest, dass diese CO₂-Aufnahme bei der 15 m%-MEA-System auf Grund der geringen Aminkonzentration nur über einen kurzen Zeitraum gewährleistet ist. Dieser Bereich wird bei dem 15 m%-MEA-System bei einem CO₂-Massenanteil von 4,5 %, bezogen auf die noch nicht umgesetzte Waschlösung, verlassen, bei dem 30 m%-MEA-System bei 9,0 m% und bei dem 45 m%-MEA-System erst bei 12,0 m%. Nach dem Verlassen des linearen Bereiches liegt nicht mehr genug MEA in der Grenzphase vor. Die Reaktion verschiebt sich von der Grenzphase in die flüssige Reaktionsphase.

Eine verfahrenstechnische Fragestellung, die sich aus diesen Ergebnissen ergibt ist, mit welcher MEA-Konzentration die Anlage betrieben werden sollte. Die Ausgangskonzentration von 30 m% MEA bietet eine gute Kapazität und besitzt einen großen linearen Bereich der Absorptionsrate bis 75 % des Umsatzes. Bei der Konzentration wird die Binode des

Phasendiagramms schneller erreicht als bei der 45 m% MEA (siehe Abschnitt 8.2.4). Die weiteren Analysen des Absorptionssystems erfolgt daher bei 30 m% MEA in 70 m% DEGMBE.

8.7 Einfluss der Temperatur auf das 30 m% MEA/70 m% DEGMBE-System

Neben der MEA-Konzentration hat auch die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Absorptionsrate. Sie besitzt sowohl einen Einfluss auf die Viskosität (Kinetik) als auch einen direkten Einfluss auf die chemische Gleichgewichtslage der Bildungsreaktion des Carbamats (Thermodynamik).

8.7.1 Bestimmung thermodynamische Potentiale des Systems

Die Reaktionstemperatur hat bei der reversiblen Reaktion einen starken Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts. Dadurch wird die maximale Ausbeute des gebildeten MEA-Carbamats stark beeinflusst (Abbildung 54). Das untersuchte Absorbersystem hat eine Anfangszusammensetzung von 30 m% MEA in 70 m% DEGMBE.

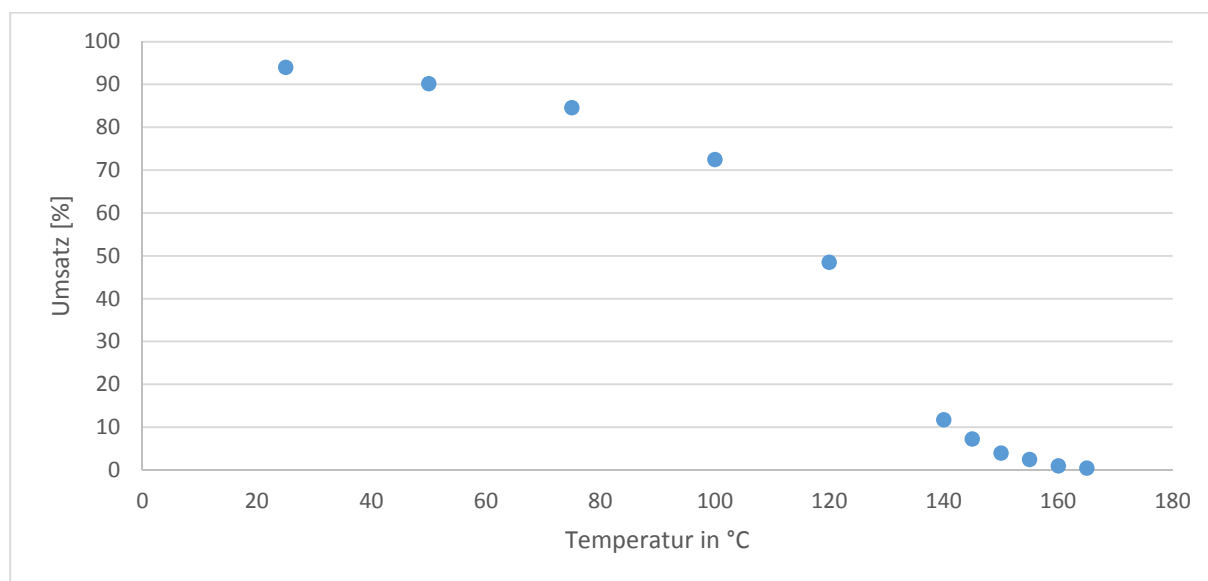


Abbildung 54: Einfluss der Temperatur auf die maximale Ausbeute des MEA-DEGMBE-Systems

Es konnte gezeigt werden, dass bis zu dem Siedepunkt des MEA bei 170 °C eine Absorption stattfinden kann. Es wird deutlich, dass der maximal erreichbare Umsatz mit steigender Temperatur abnimmt. Bei 165 °C kann nur noch ein Umsatz von 0,5 % erzielt werden. Bei einer Temperatur von 25 °C kann hingegen ein nahezu vollständiger Umsatz von ca. 94 % erreicht werden. Bei einer Temperatur von 50 °C ist dieser nicht mehr zu erzielen, der

maximale Umsatz entspricht hier nur noch 90 %. Im Gegensatz zu einem wässrigen System ist eine Carbamatbildung auch bei Temperaturen über 100 °C und bei Atmosphärendruck möglich. Bei 100 °C beträgt der Umsatz noch 73 %, bei 120 °C 49 % und selbst bei 140 °C kann noch ein Umsatz von 12 % erreicht werden. Diese Werte wurden alle in einem 30 m% MEA-DEGMBE-System und in einer reinen CO₂-Atmosphäre erstellt. Die Werte stehen daher nicht im Widerspruch mit den TGA- bzw. DSC-Ergebnissen bei denen ein N₂-Gasstrom zur Abführung der Gase eingesetzt wurde. Es kann sich unter diesen Bedingungen kein chemisches Gleichgewicht einstellen (siehe Abschnitt 6.4.2.2).

Da es keinen Massezuwachs mehr gibt, kann davon ausgegangen werden, dass sich das System im chemischen Gleichgewicht befindet. Die Gleichgewichtslage dieser Reaktion kann ermittelt werden. Es wird dabei angenommen, dass die Aktivität der jeweiligen Verbindung gleich der Stoffmenge n ist. Die Aktivität von CO₂ wird durch den Partialdruck ersetzt, dieser beträgt 1 bar.

Bei der Entwicklung der thermodynamischen Daten wird das gesamte Absorbersystem betrachtet. Die Daten setzen sich daher aus den Einzelanteilen der Reaktion zum Carbamat, des Lösevorgangs von CO₂ sowie der Entmischung des Systems zusammen. Die Terme erhalten daher das tiefgestellte Kürzel „Abs“.

Es ergibt sich dann aus Formel 6-13 die Formel 8-9.

$$K_{Abs} = \frac{c[MEA - Carbamat]}{c^2[MEA] * p[CO_2]} \quad \text{Formel 8-9}$$

Die Gleichgewichtskonstante kann mit den bekannten Stoffmengen für die jeweilige Temperatur berechnet werden (Tabelle 22). Der Wert der Gleichgewichtskonstante fällt zwischen 120 °C und 140 °C unter 1, damit ist die Reaktion zur Seite der Edukte verschoben. Bis zu diesem Temperaturbereich liegt das Gleichgewicht jedoch noch auf der Seite des Produkts.

Tabelle 22: Gleichgewichtskonstanten der MEA-Carbamatbildung bei verschiedenen Temperaturen

| T [K] | MEA-Carbamat [mol] | MEA [mol] | K _{Abs} |
|----------|-----------------------|--------------|------------------|
| 25 | 0,115 | 0,015 | 531,795 |
| 50 | 0,111 | 0,024 | 191,281 |
| 75 | 0,104 | 0,038 | 72,652 |
| 100 | 0,089 | 0,068 | 19,525 |
| 120 | 0,060 | 0,126 | 3,724 |
| 140 | 0,014 | 0,217 | 0,309 |
| 145 | 0,009 | 0,228 | 0,173 |
| 150 | 0,005 | 0,236 | 0,088 |
| 155 | 0,003 | 0,239 | 0,054 |
| 160 | 0,001 | 0,243 | 0,021 |
| 165 | 0,001 | 0,244 | 0,010 |

Wie in Formel 6-10 beschrieben lässt sich über die Auftragung von $(-\ln K)$ gegen den Kehrwert der Temperatur die Absorptionseenthalpie ΔH_{Abs} bestimmen. Die Steigung wird mit der allgemeinen Gaskonstante R multipliziert, der Wert entspricht der Absorptionseenthalpie ΔH_{Abs} . Es ist erkennbar, dass die Funktion nur in hohen Temperaturbereichen bis einschließlich 140 °C $(-\ln K \ 1,2 \ (10^3 K)/T)$ linear verläuft (Abbildung 55). In diesem Temperaturbereich kann die Absorptionseenthalpie ΔH_{Abs} näherungsweise temperaturunabhängig betrachtet werden. Im linearen Bereich zwischen 140 und 165 °C beträgt ΔH_{Abs} für die exotherme Reaktion – 205 kJ/mol.

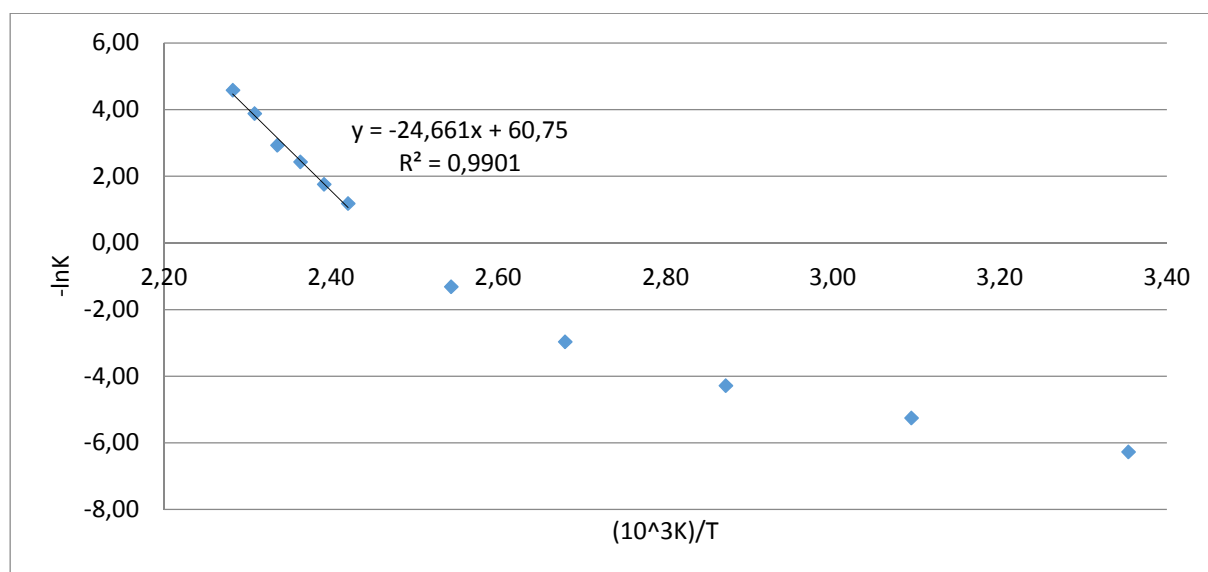


Abbildung 55: Bestimmung der Reaktionsenthalpie für die Bildungsreaktion des MEA-Carbamats

Für die Werte zwischen den Temperaturen von 25 und 120 °C ($-\ln K$ 2,5-3,4 ($10^3 K$)/T) wird die Steigung jeweils zwischen 2 Messwerten bestimmt. Für die entsprechende Temperatur konnte mit der Steigung zum Messwert der nächst höheren Prozesstemperatur die Absorptionseenthalpie ΔH_{Abs} berechnet werden (Tabelle 23). Der Temperaturbereich ist daher gering und der Einfluss der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität somit auch.

Tabelle 23: Absorptionseenthalpie für die Bildungsreaktion des MEA-Carbamats in Abhängigkeit der Temperatur

| Tempertur [°C] | 25 | 50 | 75 | 100 | 120 | 140 | 150 | 160 |
|----------------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| ΔH_{Abs} [kJ/mol] | -33 | -36 | -57 | -101 | -168 | -205 | -205 | -205 |

Der Differenzenquotient wurde zwischen 50 und 140 °C gebildet und ergibt eine Reaktionsenthalpie ΔH_R^0 von 83 kJ/mol. Der Einfluss der Wärmekapazitätsänderung (Formel 6-11) wurde vernachlässigt. Im Bestimmtheitsmaß R^2 spiegelt sich dieser wider, R^2 beträgt 0,9173. Die getroffenen Annahmen dieser thermodynamischen Analyse der Reaktionsenthalpie ΔH_{Des} wurde durch den Desorptionsversuch des Carbamats mittels DSC bestätigt. Das Ergebnis von ΔH_R^0 beträgt 86 kJ/mol (siehe Abschnitt 8.3.1.6). Der Desorptionsbereich entspricht dem Bereich des gebildeten Differenzenquotienten. Kohl und Nielsen geben im Buch „Gas Purification“ einen Wert von 84 kJ/mol an.⁸⁰ Die Untersuchungen der Temperatur- und Umsatzabhängigkeit von Arshad et al. zur Absorptionseenthalpie in einem System mit Phasentrennung während der Absorption zeigen ebenfalls große Änderungen gegen die Temperatur und den Umsatz.^{44,86} Die Werte für die Carbamatbildung von 3-(Methylamino)propylamin variieren bei 120 °C je nach Umsatz zwischen -210 und -110 kJ/mol CO₂. Bei niedrigem Umsatz werden die höchsten Werte erzielt. Anfangs ist die Änderung bei steigendem Umsatz sehr groß. Bei den Untersuchungen bei 80 °C fällt der Wert nicht mehr so stark. Der Wert bei einem Umsatz von 80 % beträgt ca. -100 kJ/mol CO₂.

Neben der Absorptionseenthalpie ΔH_{Abs} lässt sich mit der Gleichgewichtskonstanten K und der Formel 6-9 auch die Absorptions-Gibbs-Energie ΔG_{Abs} des Systems berechnen. Hierbei wird angenommen, dass die Volumendifferenz der Standardzustände von den Edukten und dem Produkt näherungsweise 0 beträgt.

Mit der Absorptions-Gibbs-Energie ΔG_{Abs} und Absorptionsenthalpie ΔH_{Abs} lässt sich mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Formel 6-12) die Absorptions-Entropie ΔS_{Abs} des Systems bestimmen (Tabelle 24).

Tabelle 24: Übersicht der thermodynamischen Größen des Absorptionssystems

| Temperatur [°C] | K_{Abs} | ΔH_{Abs} [kJ/mol] | ΔS_{Abs} [kJ/mol] | ΔG_{Abs} [kJ/mol] |
|--------------------|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 25 | 531,79 | -33 | 52 | -16 |
| 50 | 191,28 | -36 | 44 | -14 |
| 75 | 72,65 | -57 | 36 | -12 |
| 100 | 19,53 | -101 | 24 | -9 |
| 120 | 3,72 | -168 | 11 | -4 |
| 140 | 0,31 | -205 | -10 | 4 |
| 145 | 0,17 | -205 | -15 | 6 |
| 150 | 0,09 | -205 | -21 | 9 |
| 155 | 0,05 | -205 | -25 | 10 |
| 160 | 0,02 | -205 | -33 | 14 |
| 165 | 0,01 | -205 | -39 | 17 |

Der graphische Verlauf der Absorptions-Gibbs-Energie ΔG_{Abs} und Absorptions-Entropie ΔS_{Abs} des Systems wird in Abbildung 56. dargestellt. Ab einer Temperatur von 140 °C verändern sich die Vorzeichen der Werte von Absorptions-Gibbs-Energie ΔG_{Abs} und Absorptions-Entropie ΔS_{Abs} .

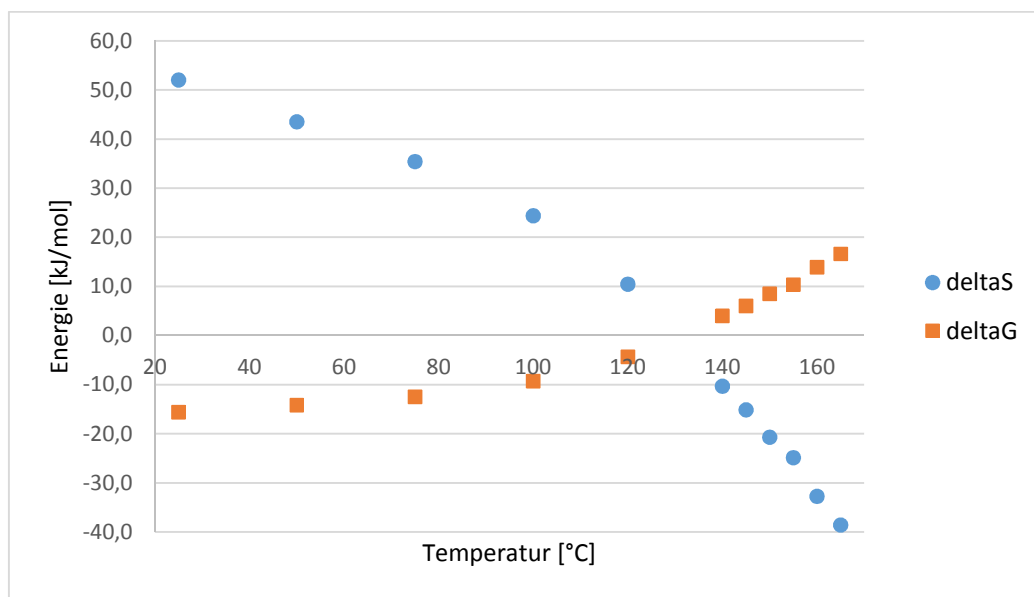


Abbildung 56: Verlauf der Absorptions-Gibbs-Energie ΔG_{Abs} und Absorptions-Entropie ΔS_{Abs}

Die thermodynamischen Daten zeigen, dass eine Absorption bis zu einer Prozesstemperatur von 120 °C freiwillig ablaufen (Tabelle 25). Bei dem Absorptionsschritt sollte diese daher nicht überschritten werden. Für die Desorption sollte, aus thermodynamischer Sicht, die Temperatur von 120 °C hingegen überschritten werden.

Tabelle 25: Allgemeine Übersicht der Einflüsse von ΔG und ΔS auf die Reaktion

| | |
|--------------------|------------------------------------|
| $\Delta G_R^0 < 0$ | exergone Reaktion |
| $\Delta G_R^0 > 0$ | endergone Reaktion |
| $\Delta S_R^0 < 0$ | Reaktion läuft freiwillig ab |
| $\Delta S_R^0 > 0$ | Reaktion läuft nicht freiwillig ab |

Es ist zu beachten, dass bei den gewonnenen Daten einige Näherungen getroffen worden sind. Es wurde das Gesamtsystem aufgenommen und beispielsweise wurde die Volumendifferenz nicht berücksichtigt. Die Enthalpie des Lösevorgangs von CO₂ sowie der Entmischung des Systems, werden stark von dem erzielten Umsatz beeinflusst. Es handelt sich hier also nicht um ein vollständig abgeschlossenes System. Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik sagt aus, dass in einem geschlossenen adiabatischen System keine Entropie vernichtet werden kann.⁶⁷ Dieser wird daher nicht missachtet.

8.7.2 Temperatureinfluss auf die Absorptionsrate

Der Einfluss der Temperatur spiegelt sich auch in der Absorptionsrate wider (Tabelle 26). In der folgenden Tabelle werden die Raten miteinander verglichen. Hierbei wird die bei 25 °C durchgeführte Messreihe als 1 festgelegt.

Tabelle 26: Einfluss der Temperatur auf die Absorptionsrate

| Temperatur [°C] | Steigung $y=mx$ $m=$ | Bestimmtheitsmaß R^2 | Linearität des Umsatzes bis x % | Absorptionsraten |
|--------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------|
| 5 | 0,0697 | 0,9865 | 48,4 | 0,43 |
| 25 | 0,1629 | 0,9989 | 75,4 | 1,00 |
| 50 | 0,1847 | 0,9998 | 85,5 | 1,13 |
| 75 | 0,1779 | 0,9945 | 65,9 | 1,09 |
| 100 | 0,1686 | 0,9985 | 54,6 | 1,03 |
| 120 | 0,1501 | 0,9929 | 41,7 | 0,92 |

Auch wenn der maximale Umsatz bei 5 °C am höchsten ist, ist die Rate der CO₂-Aufnahme hier am geringsten. Für die untersuchten Temperaturen erfolgt die schnellste CO₂-Aufnahme bei 50 °C. Hier ist ein mit 90 % hoher Umsatz möglich und durch die Temperaturerhöhung ist eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit gegeben, zusätzlich sinkt auch die Viskosität und die Stoffstromdichte J steigt. Der Einfluss der Zerfallsreaktion bei dieser Temperatur ist noch sehr gering. Bei 75 °C ist zwar die Viskosität noch geringer, doch die Absorptionsrate sinkt im Vergleich zu 50 °C. Der Einfluss des Zerfalls des Carbamats in MEA und CO₂ überwiegt und beeinflusst die CO₂-Aufnahmerate negativ im Vergleich zur Prozesstemperatur von 50 °C. Die Reaktion befindet sich als zwischen den beiden Grenzfällen der diffusionskontrollierten und reaktionskontrollierten Geschwindigkeit (siehe Abschnitt 6.5). Die Untersuchungen zum Einfluss der Aminkonzentration auf die Absorptionsrate wurden bei 25 °C durchgeführt, so dass der Einfluss der Desorption auf die Kinetik hier zu ersten Mal beobachtet wird.

Die schnellste Absorption eines 30 m% MEA-DEGMBE-System erfolgt bei diesen Untersuchungen bei 50 °C und eine auf maximale Absorptionsrate ausgelegte Anlage sollte daher ungefähr bei dieser Temperatur gefahren werden. Ein weiterer Vorteil dieser Betriebstemperatur ist, dass diese Absorptionsrate bis zu einem Umsatz von 85,5 % erzielt wird. Dieses ist der höchste Wert der untersuchten Versuchsreihen. Der Einfluss der Temperatur ist bei 5 °C am höchsten, da dort sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit am niedrigsten, als auch der zweite negative Einfluss die Viskosität am höchsten ist. Die Absorptionsrate ist bei 100 °C fast identisch wie bei 25 °C, daher ist auch diese Betriebstemperatur dieses Absorbersystems aus Sicht der Absorptionsrate kein Problem. Selbst bei einer Betriebstemperatur von 120 °C ist die Rate nur 8 % langsamer als bei 25 °C. Es sollte hier aber beachtet werden, dass diese Rate nur bis einem Umsatz von 42 % erzielt werden kann, da durch die Phasenseparation jedoch nur das Carbamat in den Absorber gelangt muss der Umsatz der Waschlösung nicht vollständig ausgereizt werden. Ein Vorteil der hohen Temperatur ist zum einen, dass die Temperaturdifferenz zwischen den Absorption und Desorption niedrig ist, sodass das MEA-Carbamat bei der Desorption auch nur um diese Differenz erwärmt werden muss. Zum anderen kommt es bei Temperaturen über 100 °C nur zu einer sehr geringen Anreicherung des im Prozessgases enthaltenen Wasser in dem Absorbersystem.

8.7.3 Zwischenfazit Absorptionsrate

Die Absorptionsrate des MEA/DEGMBE-Systems wurde mit den konventionellen wässrigen MEA-Absorbern verglichen. Die Raten des Systems sind etwa gleich groß, so dass sich das System ebenfalls für die CO₂-Gaswäsche in der Kraftwerks- und Biogastechnologie gut eignet. Der Vergleich der Amine MEA und DEA zeigte, dass die CO₂-Aufnahme bei dem MEA-System schneller erfolgt als bei dem System mit DEA. Die höhere Viskosität des DEA wirkt sich auf den Diffusionskoeffizienten aus und führt zu einer geringeren Stoffstromdichte. Auch eine Erhöhung der Aminkonzentration führt zu keiner Steigerung der Absorptionsrate, da auf Grund der Hatta-Zahl (> 3) die Reaktion bereits an der Grenzphase stattfindet. Eine geeignete MEA-Konzentration ist 30 m%. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Temperaturerhöhung erzielt werden, auf die Absorptionsrate wirkt sich dieses jedoch nur bis ca. 50 °C positiv aus. Bei einer Temperatur von 75 °C wird ein Teil des gebildeten MEA-Carbamats wieder desorbiert und die Absorptionsrate ist, im Vergleich zur Prozesstemperatur von 50 °C, geringer.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Potentials zeigen, dass die Absorptionenthalpie temperatur- und umsatzabhängig ist. Die Absorptionenthalpie liegt zwischen -33 (25 °C) und -205 kJ/mol (ab 150°C). Es sollen jedoch nicht getroffenen Näherungen vernachlässigt werden.

Als ein besonders geeignetes Absorbersystem stellt sich eine Lösung aus 30 m% MEA in 70 m% DEGMBE und einer Prozesstemperatur von 50 °C heraus.

8.8 Entwicklung von Prozessdaten des MEA-DEGMBE-System

Das für die CO₂-Abtrennung vielversprechende 30 m% MEA-DEGMBE-System soll nun bei einer Prozesstemperatur von 50 °C näher untersucht werden. Hierbei wird die Absorberlösung bei verschiedenen großen Umsätzen mit verschiedenen Analysemethoden untersucht. Für die technische Anwendung des Systems wurden diese Daten zur Reaktionskontrolle und Charakterisierung des Absorptionsverlaufes aufgenommen.

8.8.1 Infrarotspektroskopie

Es wurden bei verschiedenen Umsätzen IR-Spektren der oberen Phase aufgenommen. Ein Spektrum wurde direkt nach der Absorption aufgenommen, ein weiteres nach 24 h (R.T.). Es konnte im Spektrum kein Unterschied festgestellt werden (Abbildung 57). Besonders zu beachten ist die Intensität der NH_2 -Deformationsschwingung bei ca. 1600 cm^{-1} vom MEA, welche unverändert bleibt.

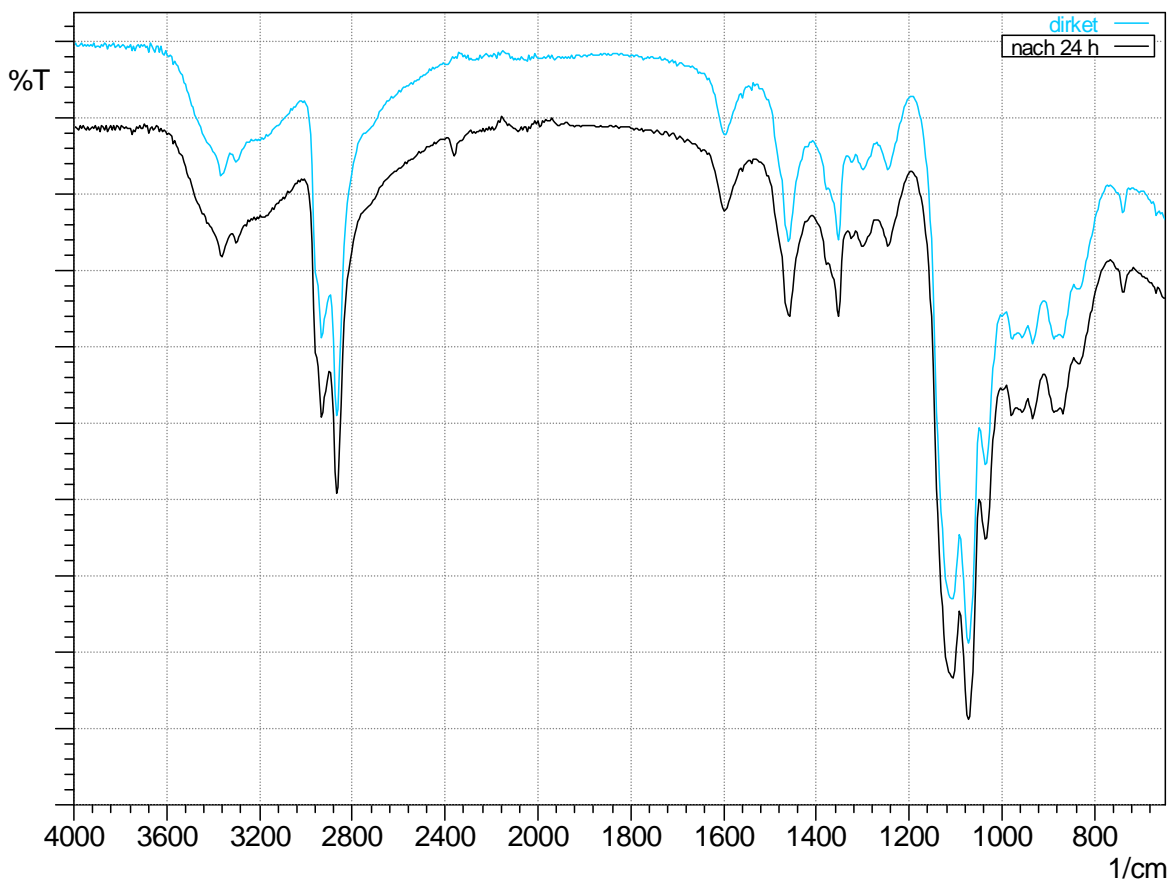


Abbildung 57: Vergleich der Spektren nach der Messung und nach 24 h bei einem Umsatz von 14,6 % (keine Transmissionswerte da die Graphen zur Veranschaulichung gestapelt sind)

Für die weiteren Untersuchungen wurden daher die Spektren nach 24 h aufgenommen. Bis zu einem Umsatz von 55 % verhalten sich die Spektren proportional zu einander (Abbildung 58). Im Verhältnis zu den Peaks des DEGMBE (z.B. 1115 cm^{-1}) wird der Peak der NH_2 -Deformationsschwingung bei ca. 1600 cm^{-1} im geringer. Dieses zeigt die Reaktion des MEA mit dem CO_2 und der anschließenden Fällung.

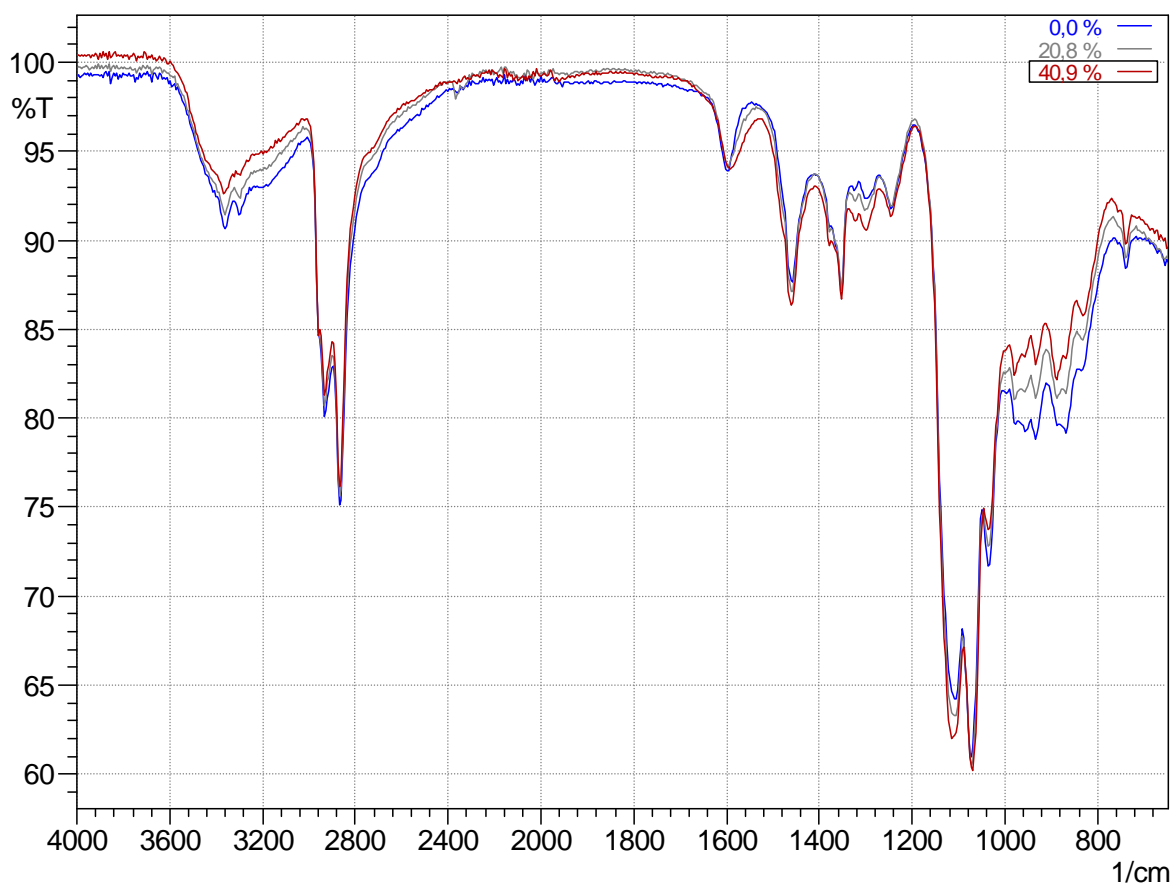


Abbildung 58: Vergleich der IR-Spektren bei verschiedenen Umsätzen

Ab einem Umsatz von 55 % verändert sich das IR-Spektrum schlagartig. Die Intensitätsverhältnisse zwischen den CH_2 -Valenzschwingungen und NH -Deformationsschwingungen sind in Vergleich zu den Spektren bis zu diesem Umsatz stark verschoben. Visuell ist zu beobachten, dass die klare Waschlösung bei diesem Umsatz eintrübt. Es wurden das Spektrum von einer zu 40,9 % umgesetzten, mit dem einer zu 55,9 % umgesetzten Absorberlösung und dem isolierten MEA-Carbamat verglichen (Abbildung 59). Der Vergleich zeigt, dass die NH_2 -Deformationsschwingung noch als Schulter der NH_3^+ -Deformationsschwingung zu erkennen ist, wenn der Umsatz über 55 % liegt. Die Verhältnisse der Höhen der Transmissionspeaks des DEGMBE bei 1115 cm^{-1} und der NH_2 -Deformationsschwingung bei ca. 1600 cm^{-1} ergeben folgende Verhältnisse; bei einem Umsatz von 40,9 % von 1,5 (Höhe 1600 cm^{-1} /Höhe 1115 cm^{-1}); bei 55,9 % von 1,2 und für MEACO 0,9. Es ist eine deutliche Änderung erkennbar.

Die visuelle Beobachtung der Veränderung der Probe spiegelt sich auch im IR-Spektrum wider. Es liegt nach der 24 h Ruhephase bei Raumtemperatur ein Teil des Carbamats in der oberen Phase vor.

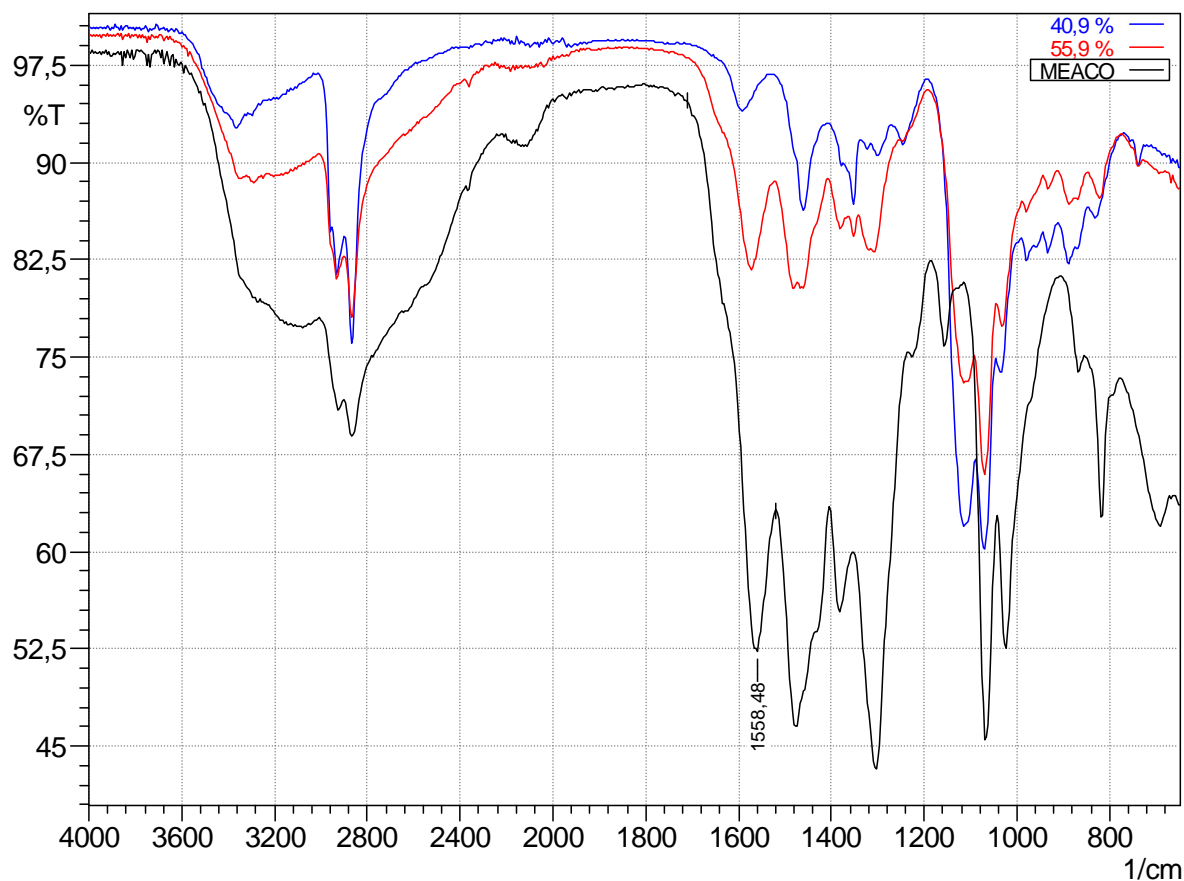


Abbildung 59: Vergleich einer 40,9 % und 55,9% umgesetzten Absorberlösung mit dem isolierten MEA-Carbamat (untere Phase)

Nach Erreichen des Umsatzes von 55 % und weiterer CO_2 -Absorption bei 50 °C verringert sich die Intensität des Peaks der NH_3^+ - Deformationsschwingung des Carbamats wieder (Abbildung 60). Je höher der Umsatz nun steigt, desto weniger intensiv ist das Carbamatspektrum zu erkennen. Bei einem Umsatz von ca. 80 % überwiegt klar das Spektrum des DEGMBE. Die visuellen Beobachtungen spiegeln dieses auch wider, die zwischenzeitlich weiße Emulsion verliert an Trübheit und weicht einer leicht trüben Flüssigkeit.

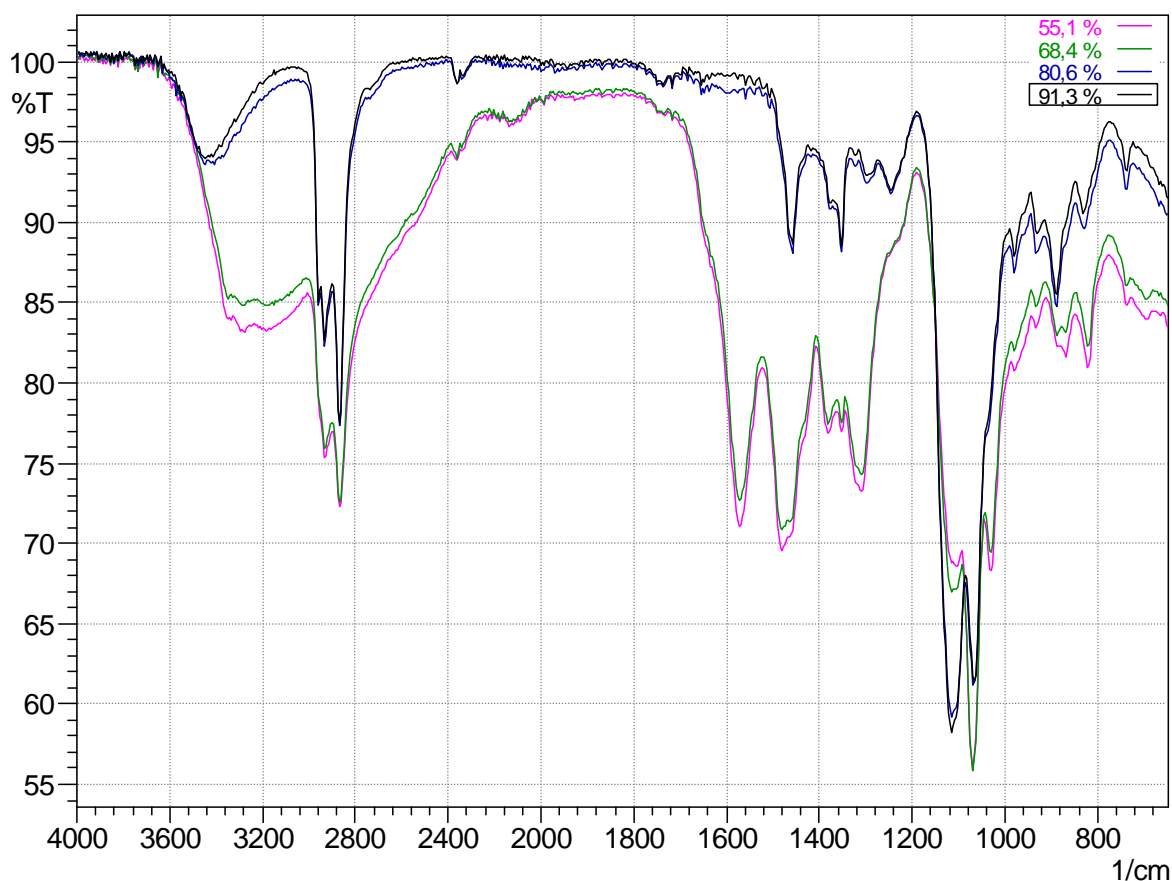


Abbildung 60: Vergleich der Intensität der Carbamatschwingungen in Bezug auf den Umsatz

8.8.2 Reaktionsverfolgung mittels Leitfähigkeit

Eine Charakterisierung der Leitfähigkeit über den Umsatz spiegelt dieses Phänomen ebenfalls wider (Abbildung 61). Die Werte wurden nach Eintreten des Gleichgewichts (24 h) bei 25 °C gemessen. Es ist deutlich zu sehen, dass die Leitfähigkeit mit der ersten Bildung des Carbamats stark steigt. So erhöht sich der Anfangswert von 3,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bereits bei einem Umsatz von 7 % auf 38 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Zwischen ca. 30 und 55 % Umsatz steigt die Leitfähigkeit weiter, jedoch weniger stark, an. Wie bei den IR-Untersuchungen verändert sich der Verlauf bei einem Umsatz von 55 % schlagartig. Die Leitfähigkeit fällt ab. So ist das Maximum von 67 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bei 55 % umgesetzter Absorberlösung erreicht, bei 68 % sind es nur noch 51 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Beim maximalen Umsatz von ca. 90% erreicht die Leitfähigkeit nur noch einen Wert von 13 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und fällt nicht weiter ab, da sich die Reaktion im chemischen Gleichgewicht befindet.

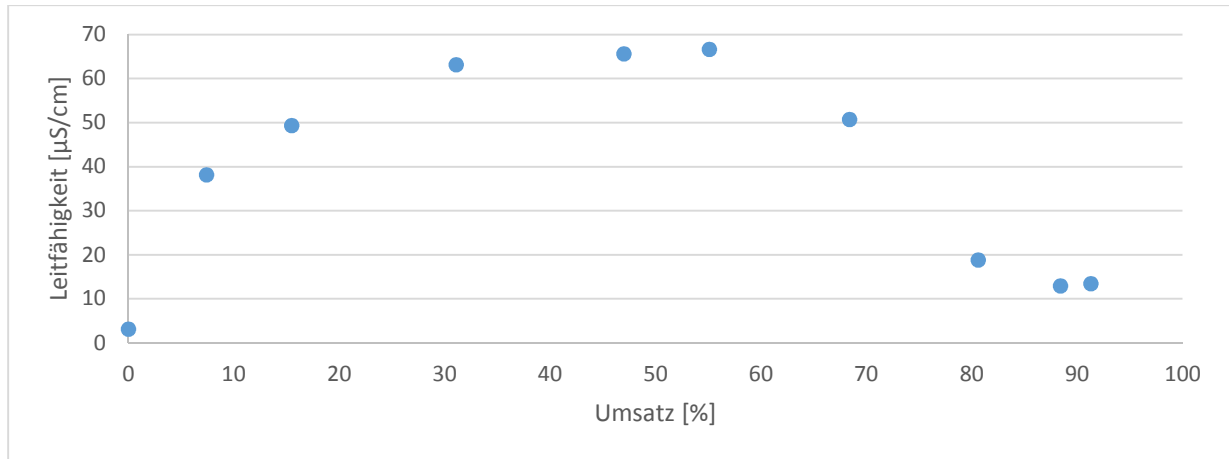


Abbildung 61: Leitfähigkeitsverlauf der Absorption

8.8.3 Viskosität

Der Verlauf der Viskosität gegen den Umsatz wurde ebenfalls untersucht. Diese Messungen wurden bei der Prozesstemperatur von 50 °C ermittelt (Abbildung 62). Wie nach den Ergebnissen der IR-Spektroskopie und Leitfähigkeitsmessungen zu erwarten ist auch bei der Viskosität der Umsatz von 55 % richtungsweisend. Bis zu diesen Wert steigt die Viskosität der oberen Phase mit der CO₂-Aufnahme stetig an. Dieses geschieht in einem Viskositätsbereich von ca. 5,1 bis 5,5 mm²/s. Bei einem Umsatz von 70 % ist die Viskosität allerdings schon weit unter dem Startwert und beträgt 4,7 mm²/s, bei 90 % umgesetzter Absorberlösung liegt die Viskosität nur noch bei 3,8 mm²/s. Die untere MEA-Carbamatphase weist bei 50 °C eine Viskosität von 1311,5 mm²/s auf.

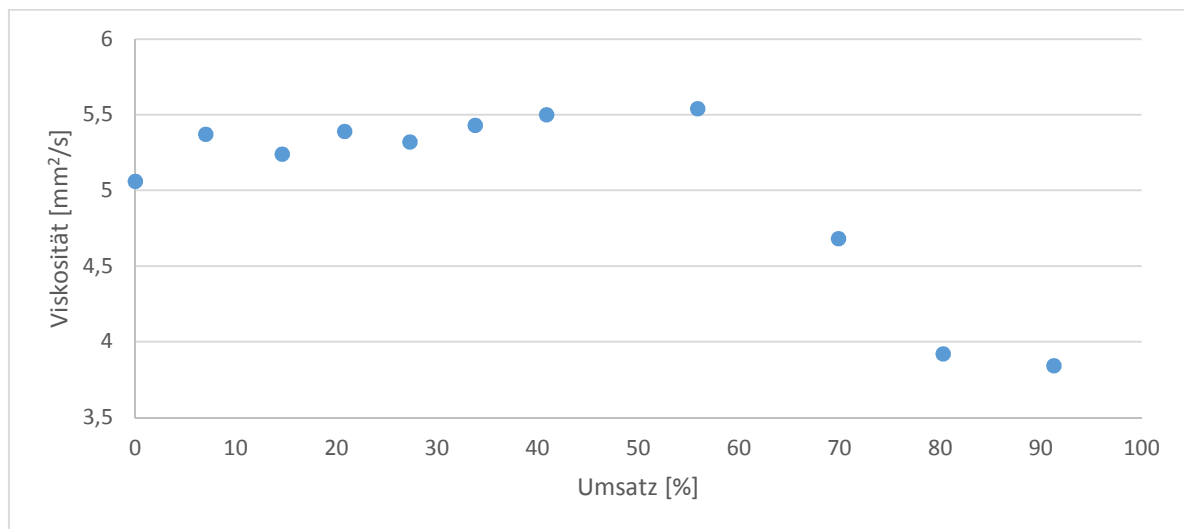


Abbildung 62. Viskositätsverlauf der Absorption

8.8.4 Volumenverteilung

Nach dem sich die Emulsion abgesetzt hat wurden die Proben auf 50 °C erwärmt und die Volumenanteile der jeweiligen Phasen ermittelt (Abbildung 63). Die homogene Absorberlösung vor der CO₂-Absorption wird als 100 v% obere Phase definiert, das ausfallende Carbamat bildet die untere Phase. Mit steigender CO₂-Aufnahme nimmt das Volumen der oberen Phase ab. Bis zu einem Umsatz von 57 % geschieht dies linear, bei diesem Wert beträgt der Phasenanteil 82 v%. Anschließend nimmt das Volumen der oberen Phase stärker ab und fällt bei dem maximal erzielten Umsatz auf 68 v%. Auch hier ist eine Veränderung des Verlaufes bei einem Umsatz von ca. 55 % erkennbar. Der höhere Anstieg der MEA-Carbamatphase nach Erreichen dieses Wertes weist erneut auf eine Emulsionsbildung der Absorberlösung hin.

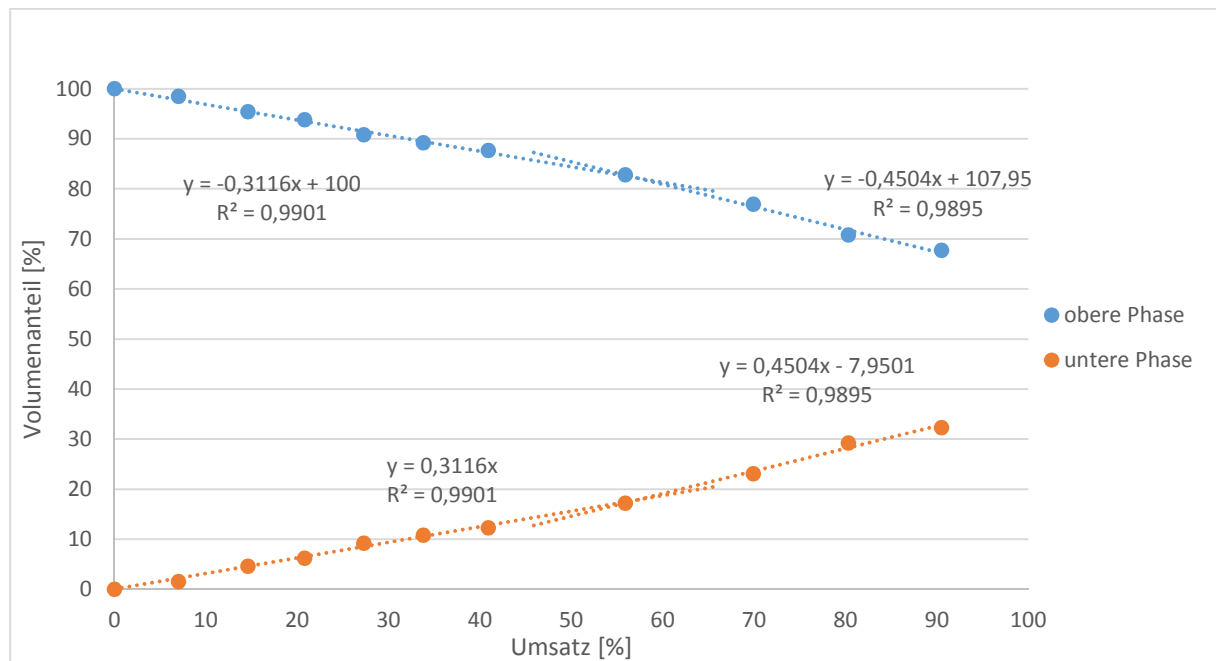


Abbildung 63: Volumenverteilung der Phasen gegen den Umsatz

8.8.5 Masseverlauf

Der Verlauf der Absorption kann mit der Dichte des Carbamats, dem Gesamtgewicht und den Volumina der jeweiligen Phasen rechnerisch bestimmt werden. Wie zu erwarten ist der Masseverlauf auch mit zwei linearen Funktionen zu beschreiben. Deren Schnittpunkt liegt bei einem Umsatz von 52 %, ab diesem Punkt steigt die Masse der unteren Phase mit steigender CO₂-aufnahme stärker an. Aus dem Verlauf der Massen der jeweiligen Phase wird ersichtlich,

dass die zur Desorption benötigte Masse nur 36,5 m% des gesamten Absorbersystems thermisch behandelt werden muss. Die obere Phase des Systems kann nach der Aufkonzentrierung mit regeneriertem MEA direkt für einen weiteren Absorptionszyklus eingesetzt werden.

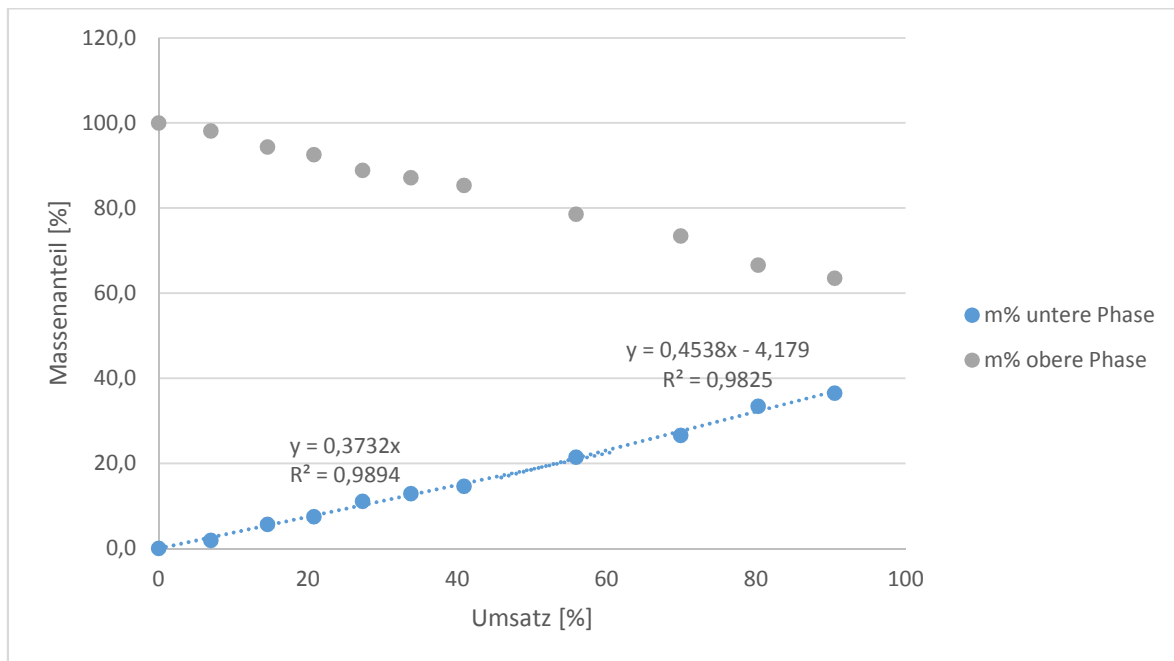


Abbildung 64: Masseverlauf der Phasen bei der CO₂-Absorption

8.8.6 Reaktionsverfolgung mittels Brechungsindex

Der Wert der Reinsubstanzen MEA und DEGMBE wurde ebenso wie der Wert der Proben je 5-fach bestimmt und der Mittelwert als Ergebnis angegeben. Es ergab sich bei 25 °C für MEA ein Wert von 1,4533 und für DEGMBE 1,4306. Der Prozess wurde durch den Verlauf des Brechungsindex beschrieben (Abbildung 65). Es wurden 2 Verläufe jeweils bei 25°C aufgenommen, einmal direkt nach der Absorption und einen Verlauf nach 24 h.

Der Verlauf der GG-Kurve ist unwesentlich höher. Diese geringe Änderung könnte aber auch im Bereich des Messfehlers liegen. Beide Verläufe zeigen nur eine sehr geringe Steigung der Werte mit bis zu einem Umsatz von 55 %, nach Erreichen dieses Umsatzes fallen auch hier die Werte stark ab. So fallen die Werte von ca. 1,4380 bei dem maximalen erzielbaren Umsatz auf ca. 1,4325.

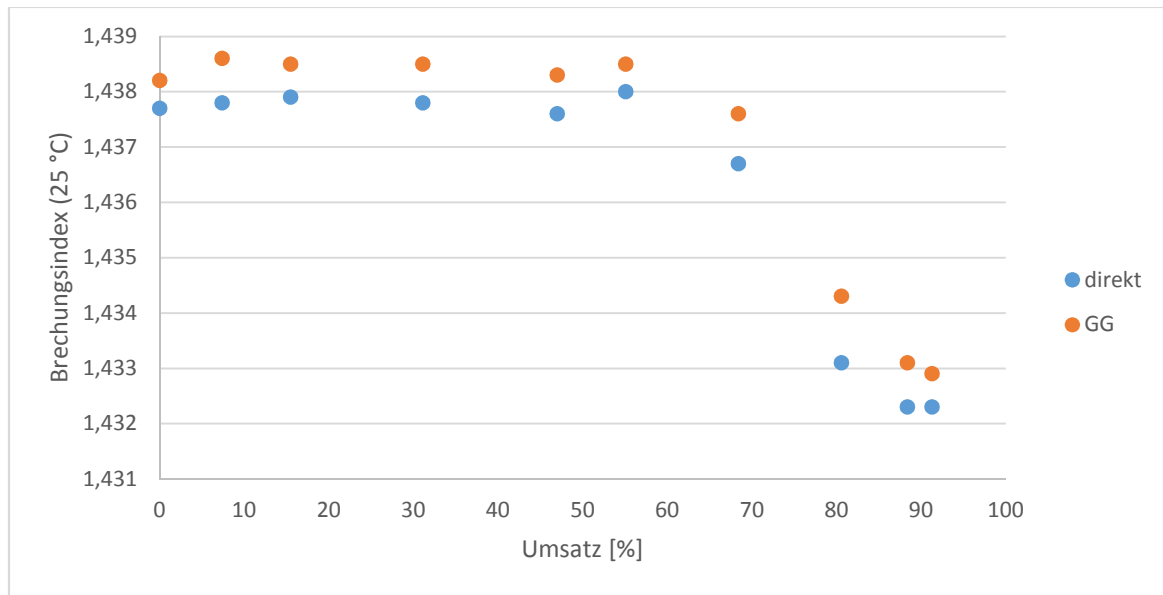


Abbildung 65: Brechungsindexverlauf der CO₂-Absorption

Bei der visuellen Betrachtung der maximal umgesetzten Proben nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und anschließendem Temperieren auf 50 °C fällt auf, dass die zuvor klare Probe erneut trübe wird, eine noch nicht umgesetzte Probe zeigt dieses Verhalten nicht. Die Proben wurde in einem Temperaturbereich von 25 bis 80 °C (Gerätemaximum) in 5 °C-Schritten gemessen (Abbildung 66). Dabei sinkt der Wert des Brechungsindexes des Ausgangssystems von 1,4382 (25 °C) linear auf 1,4141 (80 °C).

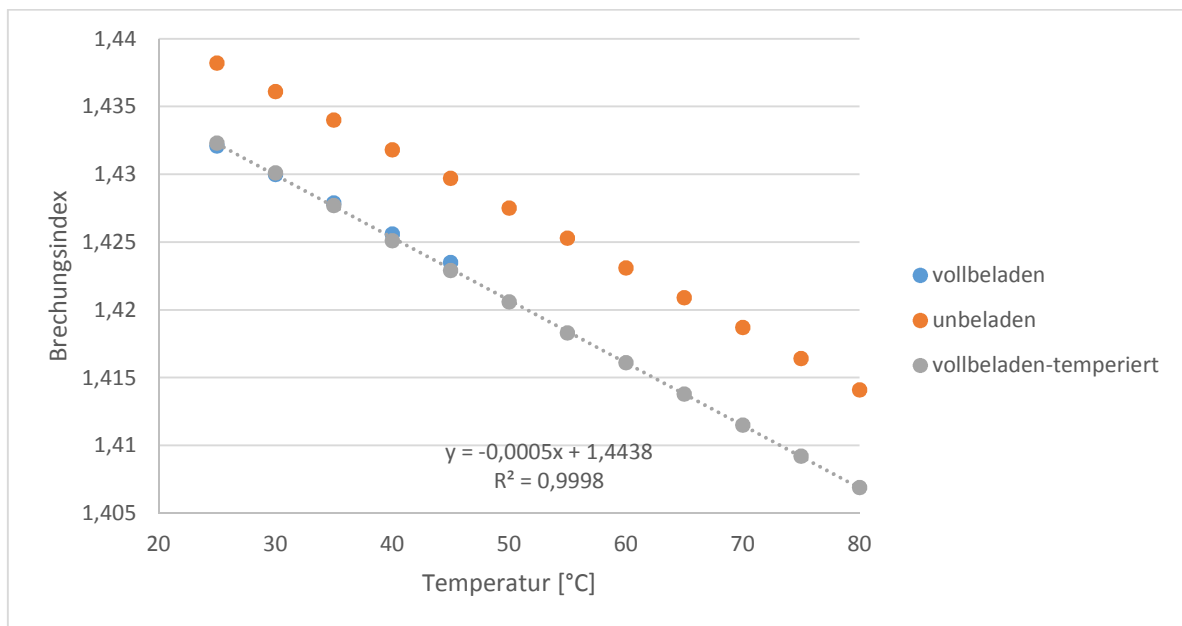


Abbildung 66: Brechungsindexverlauf gegen die Temperatur

Die maximal umgesetzte Absorptionslösung lässt sich nur bis zu einer Temperatur bis 45 °C beschreiben. Ab einer Temperatur von 50 °C sind keine soliden Messwerte mehr zu erzielen, da sich die Probe eintrübt und eine Substanz ausfällt. Die infrarotspektroskopische Untersuchung der Substanz ergab, dass es sich um MEA-Carbamat handelt. Dieses weist auf das Phänomen hin, dass sich in kühleren Systemen das Carbamat besser löst als in wärmeren.

Durch eine Temperierung bis zur Klarheit bei 50 °C und somit dem Fällen des Carbamats, konnte der Verlauf den Brechungsindex bis zu einer Temperatur von 80 °C aufgenommen werden. In dem Bereich zwischen 25 und 45 °C zeigen die unbehandelte und temperierte Probe keinen deutlichen Unterschied. Bei der temperierten Absorberlösung ist der Verlauf auch nach Erreichen der 50 °C-Grenze weiterhin linear und weist einen Bestimmtheitsmaß von 0,998 auf.

8.8.7 Untersuchung der MEA-Carbamat-Löslichkeit

Um das Phänomen bei einem Umsatz von 55 % näher erklären zu können wurde die quantitative Löslichkeit näher betrachtet. Die Betrachtung erfolgt in dem 30 m% MEA/DEGMBE-System sowie in reinen DEGMBE. Dieses geschieht jeweils bei 25 °C und 50 °C. Bei den Versuchsreihen wurde in der zu untersuchenden Lösung verschiedene Massen MEA-Carbamat zugegeben. Bei der Untersuchung mit dem TOC-Analysator stellt sich ein konstanter Wert für den Stickstoffanteil in der Lösung ein, wenn das Löslichkeitsprodukt erreicht ist. Der erste konstante Wert wird als maximale Löslichkeit des Carbamats angesehen und als Massenanteil w angegeben (Tabelle 27).

Tabelle 27: Löslichkeit von MEA-Carbamat

| System | Massenanteil w Carbamat in % |
|--------------------------|--|
| 30 m% MEA/DEGMBE (25 °C) | 16,0 |
| 30 m% MEA/DEGMBE (50 °C) | 12,6 |
| DEGMBE (25 °C) | 6,2 |
| DEGMBE (50 °C) | 6,2 |

Es wird sehr deutlich, dass der Massenanteil des MEA einen starken Einfluss auf die Löslichkeit des Carbamats in dem System besitzt. Das MEA ist polarer als DEGMBE und somit in der Lage mehr geladenes, polares Carbamat zu lösen. Dieses spiegelt sehr gut die in

Abschnitt 8.2.2 erzielten Ergebnisse zum Einfluss von MEA auf die Phasenseparation wider. Während der Absorption ändert sich der Anteil an MEA, da das freie Amin zum Carbamat umgewandelt wird. Das Phänomen der Emulsionsbildung, welches bei einem Umsatz von 55 % eintritt, kann mit der Löslichkeit erklärt werden. An diesen Punkt reichen die Solvatationskräfte des Systems nicht mehr aus um das bereits gelöste Carbamat weiter in Lösung zu halten. Es bildet sich eine Emulsion. Die gebildete weiße Emulsion setzt sich anschließend ab und die obere Phase des Systems ist erneut klar.

Der Temperatureinfluss auf die Löslichkeit spiegelt sich in dem MEA/DEGMBE-System deutlich wider. Ein Einfluss auf die Löslichkeit in dem reinen Ether konnte in diesem Temperaturbereich zwischen 25 und 50 °C nicht gezeigt werden. Die bei hohen Temperaturen niedrigere Löslichkeit des Systems in dem das freie Amin MEA enthalten ist deckt sich gut mit den Daten der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex (8.8.6). Hier war es nach dem Abkühlen des Systems und erneutem Aufheizen ab einer Temperatur von 50 °C zu einer Eintrübung der Lösung gekommen. Nach längerem Temperieren des Systems setzte sich ein Niederschlag ab, welcher als MEA-Carbamat charakterisiert werden konnte. Der Einfluss auf das System ist jedoch sehr gering. Dieses lässt sich gut erklären, da der Temperatureinfluss sich nur in DEGMBE-Systemen widerspiegelt, welches sowohl Carbamat als auch freies Amin enthalten. Da bei dem relativ hohen Umsatz nur noch sehr geringe Mengen freies MEA vorhanden sind, ist der Einfluss dementsprechend gering.

Wenn man die Ergebnisse der Prozessdaten mit dem des Löslichkeitsprodukts vergleicht, fällt auf, dass sich das System zwar im chemischen Gleichgewicht befindet, jedoch nicht im Löslichkeitsgleichgewicht. Der Verlauf der Leitfähigkeit und der Viskosität steigt stetig bis zu einem Umsatz von 55 % an. Dies ist auf die Anreicherung des MEA-Carbamates in der Phase zurückzuführen, da jedoch die MEA-Konzentration abnimmt, wird das Löslichkeitsprodukt von MEA-Carbamat kleiner. Im Gleichgewicht würden sich die Ergebnisse widersprechen. Die Viskosität steigt gegen den Umsatz jedoch nur von 5 mm²/s auf 5,5 mm²/s an bevor sich die Emulsion bildet. Im Vergleich beträgt die Viskosität des MEA-Carbamats bei der Prozesstemperatur von 50 °C ca. 1300 mm²/s. Die geringe Änderung zeigt, dass sich der Prozess nahe dem Phasengleichgewicht befindet. Im technischen Prozess kann durch dünnere Schichtdicken und kleinere Tropfen der transportlimitierende Widerstand verringert werden. Das Löslichkeitsgleichgewicht konnte bei den Löslichkeitsuntersuchungen erst nach 30 h auf einen Probenschüttler erreicht werden. Die verschiedenen Analysen zeigten in der jeweiligen

Messabweichungen keine Unterschiede der direkt vermessenen Probe und der Probe nach einer 24 h Ruhezeit (R.T.) und anschließender Temperierung. Der Brechungsindex bildet hierbei die Ausnahme, jedoch ist Änderung der Brechzahl nur 0,001. Die geringe Änderung lässt sich mit dem geringen Löslichkeitsprodukt von MEA-Carbamat in DEGMBE erklären. Diese Änderung weist auf eine lokale Übersättigung an der Grenzphase zwischen Absorbersystem und dem CO₂ hin. Dadurch fällt das Carbamat vor Erreichen des Löslichkeitsproduktes bereits aus der Phase aus.

8.8.8 Phasenverteilung

8.8.8.1 HPLC

Auf Grund der Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen soll die Phasenzusammensetzungen näher analysiert werden. Dies geschieht über eine HPLC-Anlage. Es wurden eine RP-18-Säule, eine Diol-modifizierte Kieselgelphase und eine Amin-modifizierte Kieselgelphase als stationäre Phasen eingesetzt. Die zu untersuchenden Substanzen MEA, MEA-Carbamat und DEGMBE wurden vor der Analyse mit dem Eluent Methanol verdünnt. Die beste Peaktrennung konnte mit der NH₂-modifizierte Säule erzielt werden. Es konnte trotz Variation des Flusses keine ausreichende Peaktrennung erzielt werden um quantitative Aussagen treffen zu können.

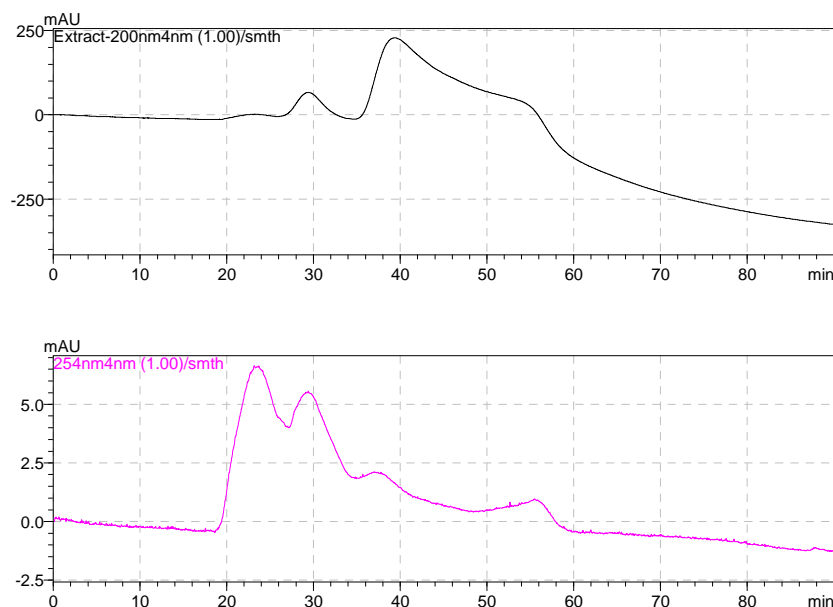


Abbildung 67: Peaktrennung auf der NH₂-modifizierte Säule mit dem Eluent Wasser (oben 200nm; unten 254nm)

Durch den Einsatz von Wasser als Eluent konnte zwar die Trennung verbessert werden, jedoch nicht soweit, dass quantitative Ergebnisse erreicht werden können (Abbildung 67). MEA-Carbamat hatte die schnellste Retentionszeit, die Trennung zum DEGMBE reichte auf Grund des Tailing und die Peaks überlagern. Die längste Retentionszeit besitzt MEA doch auch hier sind die Peaks nicht klar getrennt. Das Hauptproblem ist das starke Tailing der Peaks. Ein bekannter Grund für Tailing in der HPLC ist, dass basische Substanzen mit dem Silanolgruppen wechselwirken. Um dieses zu verhindern wird in der Regel der pH-Wert der mobilen Phase herabgesetzt und/oder das System gepuffert. Diese beiden Möglichkeiten kommen in diesem System nicht in Frage, da der pH-Wert einen hohen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht dieses System hat.

Die Möglichkeit der quantitativen Auswertung trotz unzureichender Trennung mit dem PDA-Detektor und der Analyse auf unterschiedlichen Wellenlängen konnte durch die Überlagerung der Absorption der Einzelkomponenten ebenfalls nicht erfolgen. Diese Überlagerung konnte bei der Untersuchung der Einzelsubstanzen mittels UV/VIS-Spektrometer bestätigt werden. Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung ist daher diese photometrische Untersuchungen nicht geeignet.

8.8.8.2 TOC-TNb-Analyse

Durch die allgemeine Mischungsformel (Formel 8-10) und den Ergebnissen der TOC-TNb-Auswertung kann die Phasenzusammensetzung bestimmt werden.

$$m_{MEACO} * w_{MEACO} + m_{MEA} * w_{MEA} + m_{DEGMBE} * w_{DEGMBE} = m_{ges} * w_{ges} \quad \text{Formel 8-10}$$

Da das System nur aus den 3 Komponenten besteht wird für die Gesamtmasse der Wert 100 angenommen. Die jeweiligen theoretische Kohlenstoff- bzw. Stickstoffanteile der Verbindungen werden als Massenanteil w in die Formel eingesetzt. Die Werte sind in Tabelle 28 zu finden.

Tabelle 28: Stickstoff- und Kohlenstoffanteile der Einzelkomponenten

| Stoff | Massenanteil N [m%] | Massenanteil C [m%] |
|--------|------------------------|------------------------|
| MEACO | 16,86 | 36,14 |
| MEA | 22,93 | 39,33 |
| DEGMBE | 0 | 59,23 |

Das Messergebnis der gibt den gesamten Massenanteil w_{ges} wieder und kann ebenfalls in die Formel 8-10 eingesetzt werden. Als unbestimmten Variablen verbleiben die jeweiligen Massen der Einzelkomponenten.

Die Gleichung in dem das TNb-Ergebnis für den Massenanteil w eingesetzt werden kann, wird zu dem Term m_{MEACO} aufgelöst (Formel 8-11). Der Term des DEGMBE entfällt, da der Ether keinen Stickstoffanteil besitzt.

$$m_{MEACO} = \frac{(m_{ges} * w_{TNb}) - (m_{MEA} * w_{MEA})}{w_{MEACO}} \quad \text{Formel 8-11}$$

Der durch die TOC ermittelte Anteil des Kohlenstoffgehalts kann ebenfalls in die Formel 8-10 eingesetzt werden. Die Variable der Masse der DEGMBE m_{DEGMBE} wird durch den Term $(100 - m_{MEACO} - m_{MEA})$ ersetzt. Anschließend wird die Formel nach dem Term m_{MEA} umgewandelt.

$$m_{MEA} = \frac{(100 * w_{TOC}) - (m_{MEACO} * w_{MEACO}) - (100 * w_{DEGMBE}) + (m_{MEACO} * w_{DEGMBE})}{w_{MEA} - w_{DEGMBE}}$$

Formel 8-12

In Formel 8-11 kann für m_{MEA} Formel 8-12 eingesetzt werden. Mit den bekannten Zahlenwerten der Variablen ergibt sich für die Massenberechnung von MEA-Carbamat (Formel 8-13).

$$m_{MEACO} = 699,98 - 11,82 * w_{TOC} - 10,26 * w_{TNb} \quad \text{Formel 8-13}$$

Mit der berechneten Masse lässt sich mit Formel 8-11 die Masse von MEA ermitteln. Nach Einsetzen der bekannten Variablen und Umformung ergibt sich Formel 8-14.

$$m_{MEA} = \frac{(100 * w_{TNb}) - (16,86 * m_{MEACO})}{22,93} \quad \text{Formel 8-14}$$

Mit den beiden Formeln und der Gesamtmasse, lässt sich die Masse an DEGMBE errechnen.

$$m_{DEGMBE} = 100 - m_{MEACO} - m_{MEA} \quad \text{Formel 8-15}$$

Die Validierung mit hergestellten Kalibrierstandards zeigte sehr schnell, dass die Fehlerfortpflanzung des Messerfehlers sehr groß ist. Trotz der geringen Standardabweichung der Analyse der Einzelkomponenten (MEA Standardabw. C: 0,2 m%; N: 0,1 m% (siehe Abschnitt 7.7)), ist die Fehlerfortpflanzung im mathematischen Term zu groß um eine zuverlässige Aussage zur Zusammensetzung treffen zu können. Daher wurde dieses Modell zur Analyse der Phasenzusammensetzung verworfen.

Da die Standardabweichung der Messung gering ist und der Fehler der Einzelmessungen sich nicht mathematisch fortpflanzt, kann der Verlauf des Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt mit dieser Methode gut beschrieben werden. Die folgenden Diagramme wurden mit dem in Abschnitt 7.7 ermittelten Korrekturfaktoren $F_{\text{TOC-N}} = 1,184$ und $F_{\text{TOC-C}} = 0,985$ korrigiert. Die Werte wurden durch eine 5-fach-Bestimmung der einzelnen Proben mittels TOC-Analysator bestimmt.

Der Stickstoffgehalt der oberen Phase fällt mit steigendem CO_2 -Aufnahme stetig (Abbildung 68). Dieser Verlauf zeigt, dass das freie Amin, welches mit CO_2 zum Carbamat reagiert nach der Reaktion aus der oberen Phase ausfällt, der N-Gehalt sinkt. Der Gesamtanteil von Stickstoff beträgt in der Ausgangslösung 7,3 m%, fällt auf 4,5 m% bei einem Umsatz von 47 %. Bei einer zu 55 % umgesetztem Absorbersystem ist der N-Massenanteil schon auf 2,67 m% gesunken, bei einem Umsatz von 91 % beträgt der Anteil nur noch 0,4 m%. Der Anteil an MEA und gelösten MEA-Carbamat ist folglich sehr gering.

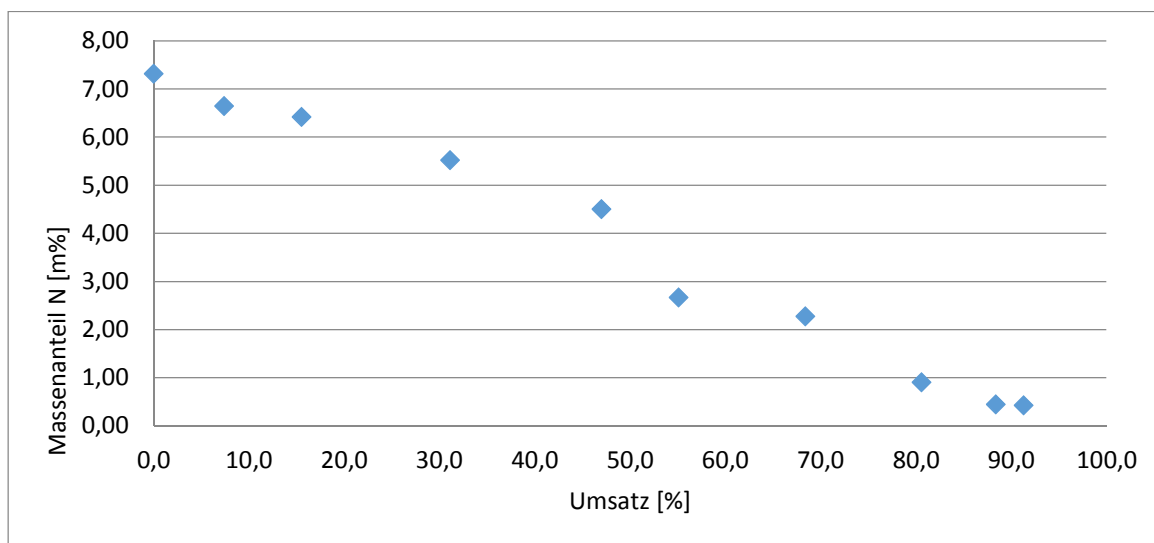


Abbildung 68: Verlauf des Stickstoffgehaltes in Lösung bei der CO_2 -Absorption

Der Verlauf des Kohlenstoffgehaltes in der oberen Phase wird in Abbildung 69 dargestellt. Der Kohlenstoffgehalt der oberen Phase steigt stetig an, da DEGMBE einen höheren C-Anteil als das MEA besitzt. Das MEA fällt als Carbamat aus der Lösung aus, der prozentuale Anteil des Ethers steigt also und somit auch der Kohlenstoffgehalt der Probe. Es ist deutlich im Verlauf des C-Gehaltes zu sehen, dass der C-Massenanteil von anfangs 52,4 % bis zu einem Umsatz von 47 % und einem Massenanteil von 54,6 % linear steigt. Zwischen dem Umsatzwerten von 47 und 55 % liegt ein Sattelpunkt, anschließend steigt der C-Gehalt stärker als im vorderen Kurvenabschnitt auf einen Anteil von 58,8 m% an. Dieses kommt den Kohlenstoffgehalt von 59,2 m% des DEGMBE schon sehr nahe und zeigt erneut dessen großen Anteil in der Phase.

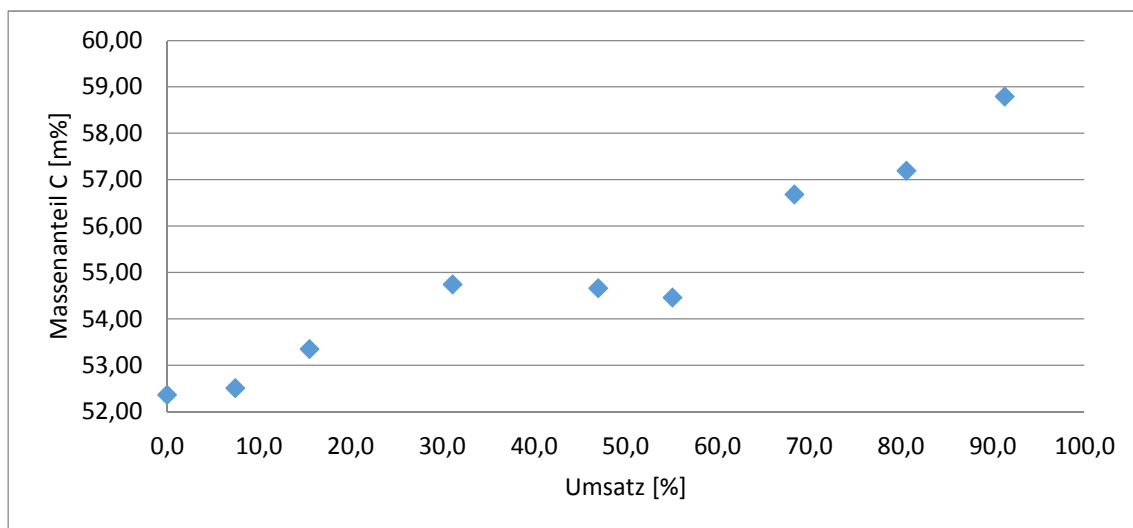


Abbildung 69: Verlauf des Kohlenstoffgehaltes in Lösung bei der CO_2 -Absorption

Die Verschiebung des Stickstoffes in die untere Phase und somit die Erhöhung des DEGMBE-Anteils in der oberen Phase wird sehr deutlich, wenn man das C/N-Verhältnis gegen den Umsatz abbildet (Abbildung 70). Die Anfangslösung besitzt ein Massenverhältnis von 7,1 C pro N, bei 55 % schon 20,4 C pro N und bei 91 % Umsatz schon 137 C pro N. Es zeigt also sehr deutlich, dass in der oberen Phase kaum noch MEA oder MEA-Carbamat vorliegt und der Hauptbestandteil somit das DEGMBE ist.

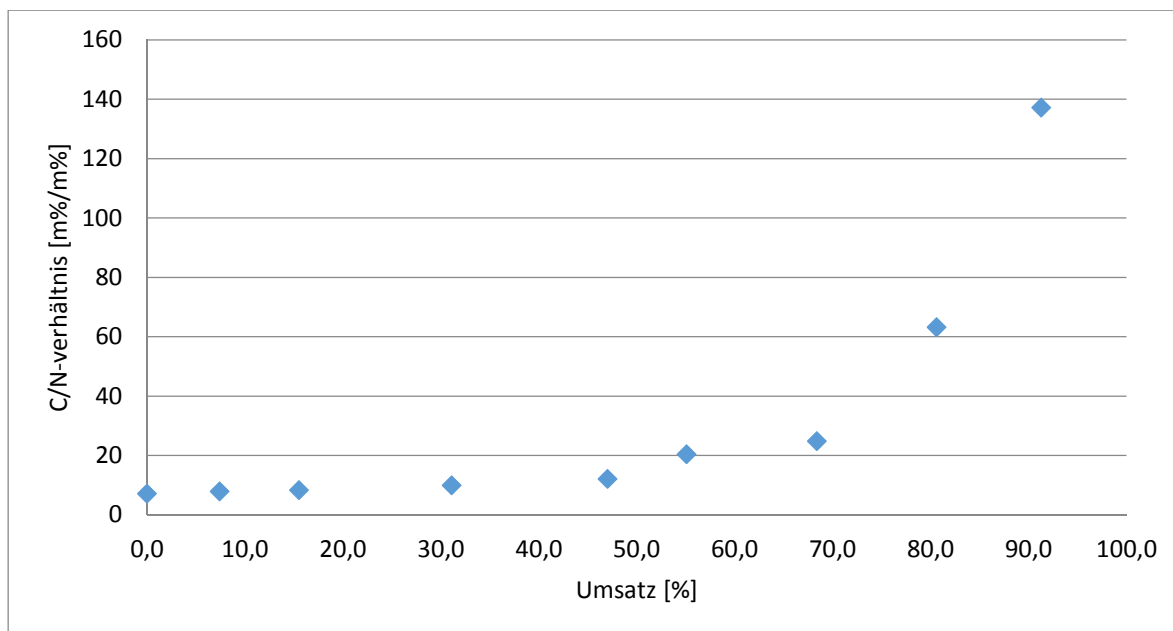


Abbildung 70: Verlauf des C/N-Verhältnisses bei der CO₂-Absorption

8.8.8.3 Ternäres Phasendiagramm

Um neben den bisherigen qualitativen Aussagen der Phasenzusammensetzung auch quantitative Aussagen treffen zu können, wird das Phasendiagramm (50 °C) betrachtet (siehe Abschnitt 8.2.4). Hierzu werden die Ergebnisse der Carbamatcharakterisierung hinzugezogen (siehe Abschnitt 8.3.1).

Die Reinheit des Carbamats wird durch den Absorptionsprozesses nicht beeinflusst. Die schwerere Phase liegt nahezu als Reinstoff vor. Die Affinität des freien MEA ist daher deutlich größer zum DEGMBE als zum sich bildenden Carbamat. Die DSC-Analysen zeigen, dass MEA-Carbamat eine ionische Flüssigkeit ist und daher im System als flüssige Phase vorliegt. Die starken inter- und intramolekularen Wechselwirkungen des Carbamats konnten durch die Analyse der Hansen-Parameter, der rheologischen Daten und der spektroskopischen Untersuchungen, experimentell gezeigt werden.

In dem untersuchten Bereich scheidet sich das MEA-Carbamat praktisch als Reinsubstanz ab. Der Schnittpunkt der Konoden mit der Binode ist somit gleich dem Punkt des Phasendiagramms in dem reines Carbamat vorliegt (Abbildung 71).

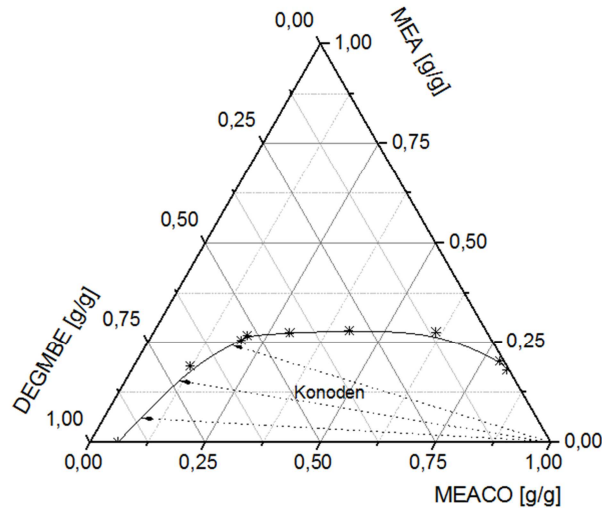


Abbildung 71: Konoden im ternären Diagramm des Absorbersystems

Aus der Stoffbilanz der Reaktion folgt die Zusammensetzung der leichteren Phase. Hierzu wurde der Massezuwachs durch die CO_2 -Aufnahme berücksichtigt. Über die umgesetzte Stoffmenge von MEA lässt sich die Stoffmenge des gebildeten MEA-Carbamats bestimmen. Die für den Umsatz einzeln errechneten Stoffmengen von MEA und MEA-Carbat werden mit der konstanten Stoffmenge des DEGMBE addiert und der Stoffmengenanteil kann bestimmt werden. Abschließend wird der Massenanteil der Einzelkomponenten für den Umsatz berechnet und die Formel 8-16 ist wieder erfüllt.

$$w_{ges} = w_{\text{MEA}_2\text{CO}_2} + w_{\text{MEA}} + w_{\text{DEGMBE}} = 1$$

Formel 8-16

Die Phasenzusammensetzung des gesamten Absorbersystems im Phasengleichgewicht wird bei verschiedenen Umsätzen berechnet (Tabelle 29). Der Einfluss des Massezuwachses wird durch die Abnahme des Massenanteils von DEGMBE deutlich. Der Korrekturfaktor bezogen auf ein 1 kg Startlösung beträgt maximal 1,097.

Tabelle 29: Beispiele zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung bei verschiedenen Umsätzen

| Umsatz % | Massenanteil MEA_2CO_2 [m%] | Massenanteil MEA [m%] | Massenanteil DEGMBE [m%] | Massekorrektur bezogen auf 1 kg |
|----------|---|-----------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 0,00 | 0,00 | 0,30 | 0,70 | 1,000 |
| 0,15 | 0,06 | 0,25 | 0,69 | 1,016 |
| 0,30 | 0,12 | 0,20 | 0,68 | 1,032 |
| 0,45 | 0,18 | 0,16 | 0,67 | 1,049 |
| 0,60 | 0,23 | 0,11 | 0,66 | 1,065 |
| 0,75 | 0,28 | 0,07 | 0,65 | 1,081 |
| 0,90 | 0,33 | 0,03 | 0,64 | 1,097 |

Mit den Daten aus Tabelle 29 kann der Verlauf der Phasenzusammensetzung des gesamten Absorbersystems in das ternäre Diagramm eingetragen werden (Abbildung 72).

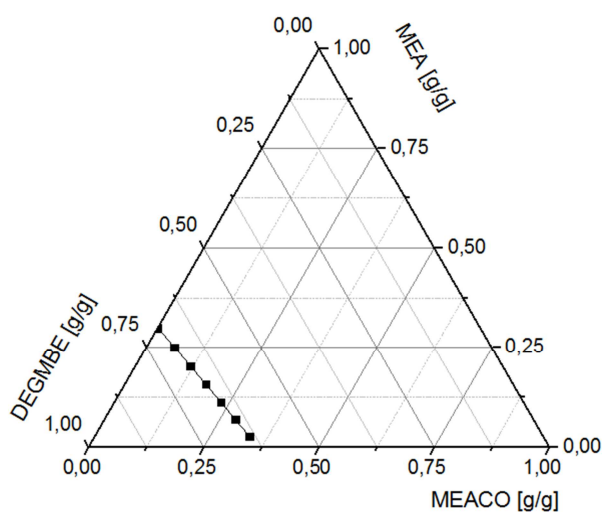


Abbildung 72: Phasenverlauf der Absorption eines 30 m% MEA/70%DEGMBE-Systems bei der CO_2 -Aufnahme

Über den Schnittpunkt der Konode mit der Phasengrenze kann die Zusammensetzung der oberen Phase direkt charakterisiert werden, dies zeigt der Ausschnitt aus dem Phasendiagramm in Abbildung 73.

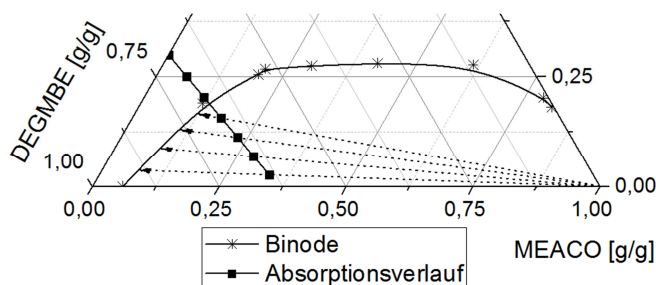


Abbildung 73: Verlauf der Phasenzusammensetzung während der Absorption

Tabelle 30 zeigt für verschiedene Umsätze die Phasenzusammensetzung der oberen Phase beim Verlassen der Mischungslücke. Bei einem Umsatz von 30 % schneidet die Gerade des Absorptionsverlaufs genau die Binode, ab diesen Umsatz verlässt das System im Phasengleichgewicht den homogenen Bereich. Durch den Massezuwachs fällt in den homogenen Bereich der Anteil von DEGMBE zunächst auf ein Minimum. Bei weiterem Umsatz steigt dann der Anteil durch Separation der Carbamatphase stetig. Der Massenanteil an MEA nimmt wie erwartet mit steigender Absorption ab. Auch der Anteil an MEA-Carbamat nimmt in der oberen Phase immer weiter ab. Durch die Senkung der MEA-Anteil

sinkt die Polarität des Systems und es kann nun einen geringeren Massenanteil an MEA-Carbamat solvatisieren.

Tabelle 30: Phasenzusammensetzung bei verschiedenen Umsätzen

| Umsatz % | Phasenzusammensetzung obere Phase | | |
|-------------|-----------------------------------|----------|-------------|
| | MEACO [m%] | MEA [m%] | DEGMBE [m%] |
| 0,45 | 12,3 | 16,8 | 70,9 |
| 0,60 | 10,3 | 12,5 | 77,2 |
| 0,75 | 8,9 | 8,2 | 82,9 |
| 0,90 | 7,1 | 3,8 | 89,1 |

Aus den in dem Prozessdaten in Abschnitt 8.8.5 ermittelten Massenanteile der Einzelphasen kann für den ganzen Prozess die Anteile der Substanzen in der jeweiligen Phase gegen den Umsatz berechnet werden. Bei Umsätzen im Bereich der Mischungslücke wird ersichtlich, dass sich der Massenanteil der leichteren Phase, zu Gunsten der schwereren Phase, stetig fällt (Tabelle 31).

Tabelle 31: Massenanteil der Komponenten in der Phase bei verschiedenen Umsätzen

| Umsatz % | obere Phase | | | untere Phase [Gesamt-m%] |
|-------------|-------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------|
| | MEACO [Gesamt-m%] | MEA [Gesamt-m%] | DEGMBE [Gesamt-m%] | |
| 0,45 | 10,2 | 14,0 | 59,0 | 16,8 |
| 0,60 | 7,9 | 9,6 | 59,4 | 23,0 |
| 0,75 | 6,2 | 5,8 | 58,2 | 29,8 |
| 0,90 | 4,5 | 2,4 | 56,5 | 36,6 |

Bei einem Umsatz von 90 %, dem Erreichen der Gleichgewichtseinstellung der chemischen Reaktion (siehe Abschnitt 8.7.1), beträgt der Anteil des MEA-Carbamats 36,6 m% des gesamten Absorbersystems. Der Anteil des gelösten und somit für die Desorption nicht zugänglichen CO₂ beträgt 4,5 m%. Im technischen Prozess wird nur die MEA-Carbamatphase regeneriert und anschließend mit der oberen Phase wieder vereint und steht einem weiteren Absorptionszyklus zur Verfügung. Der graphische Verlauf der Massenanteile über den Umsatz ist in Abbildung 74 abgebildet. Es wird deutlich, dass der in der oberen Phase der Massenanteil jeder Komponente gegen den Umsatz abnimmt. Die Verringerung des DEGMBE-Anteils ist auf den Massezuwachs bei der CO₂-Aufnahme zurückzuführen. Nach dem Erreichen der Mischungslücke steigt der Massenanteil der MEA-Carbamatphase mit steigendem Umsatz linear an.

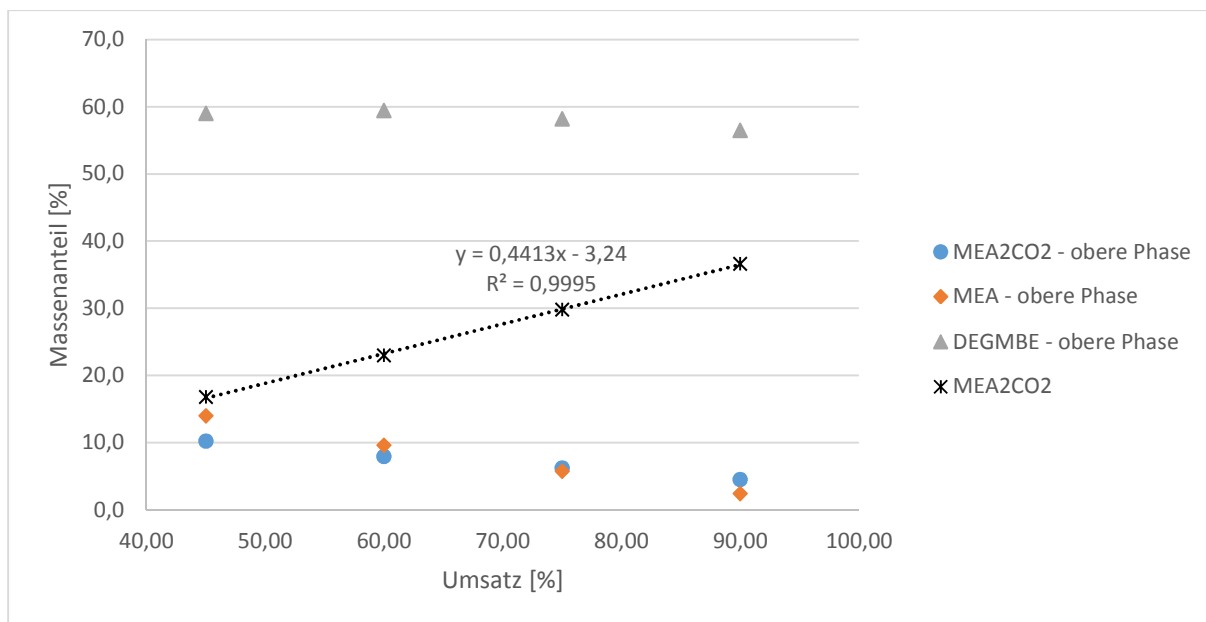


Abbildung 74: Graphische Verlauf der Massenanteile gegen den Umsatz im Bereich der Mischungslücke

8.8.9 Einfluss der Gaszusammensetzung ($p(\text{CO}_2) = 10 \text{ kPa}$)

Zum Vergleich der Absorptionsrate bei unterschiedlichem CO_2 -Partialdrücken wurde eine 30 m% MEA/DEGMBE-System bei 50°C untersucht. Bis auf die unterschiedliche Gaszusammensetzung von 100 % CO_2 und 10% CO_2 / 90 % Ar blieben alle anderen Parameter unverändert, sodass der Einfluss der des CO_2 -Anteils im Gasgemisch untersucht werden konnte. Wie Abbildung 75 zeigt, ist die Absorptionsrate bei niedrigeren CO_2 -Anteilen der Gasphase niedriger. So ist bei der 100 %- CO_2 -Partialdampfdruck der maximale Umsatz von ca. 90 % schon nach 60 min erreicht, in dieser Zeit konnte das 10 % CO_2 -Gasgemisch erst ein Umsatz von 6,2 % erreichen.

Wenn man die linearen Verlauf der Absorption vergleicht stellt man fest, dass die Absorption ca. 16-mal langsamer verläuft als bei 100 % CO_2 Gasatmosphäre. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist nun vollständig diffusionskontrolliert. Der Reaktionsgeschwindigkeit von MEA mit CO_2 zu MEA-Carbamat hat nun kein Einfluss mehr auf die Absorptionsrate.

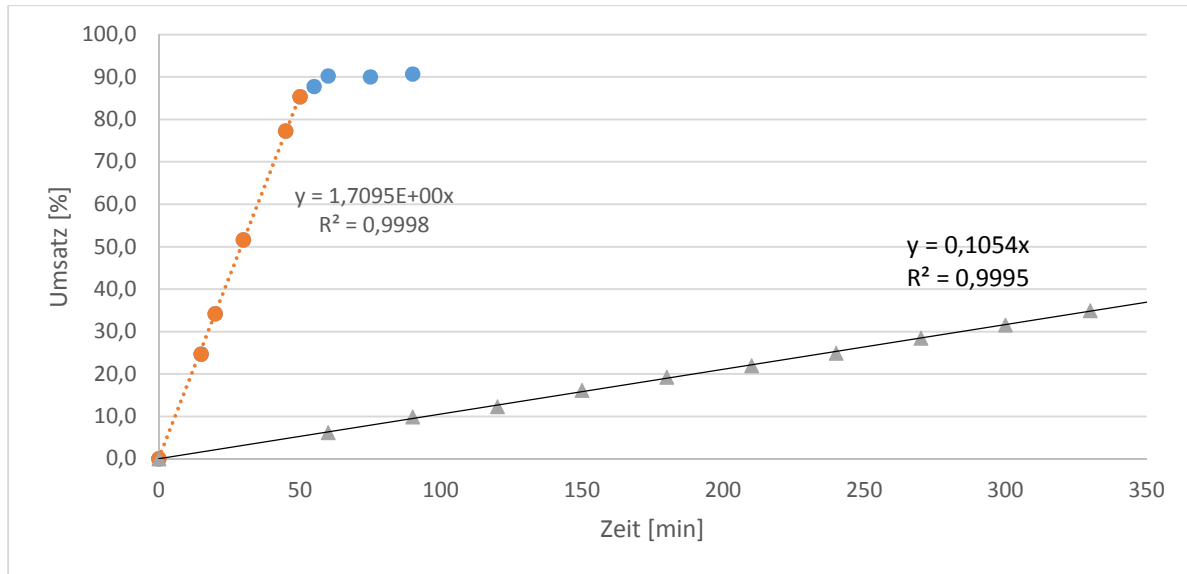


Abbildung 75: Vergleich einer Absorption mit 10 % CO₂ Partialdruck und 100 %

8.8.10 Rezyklierbarkeit

Zur Untersuchung der Rezyklierbarkeit des Systems wurde ein Upscaling auf ca. 250 mL vorgenommen. Dieses System wurde bei 50 °C begast, bis es keinen Massenzuwachs mehr gab (60 min). Die Desorption fand anschließend bei 140 °C mit Hilfe eines N₂-Strippgases statt. Unter gleichen Parameter (CO₂-Strom; N₂-Strom; Temperatur) wurde dieser Versuch 5-mal wiederholt und analysiert. Als erstes wird der maximale Umsatz des Systems überprüft (Abbildung 76). Die Absorption 1 erreicht, wie es zu erwarten war, einen Umsatz von ca. 90 %. Ab der ersten Desorption und anschließender Absorption fällt der maximale Umsatz auf ca. 70 %, dieser Wert wird auch bei weiteren Zyklen wieder erreicht. Die Absorptionsrate ändert sich über die verschiedenen Zyklen nicht. Es ist hierbei zu beachten, dass mit einem Masseanteil der regenerierten Lösung von 100 % MEA gerechnet worden ist. Der Anteil an nicht vollständig regeneriertem MEA-Carbamat sowie das in der oberen Phase gelöste Carbamat werden nicht berücksichtigt. Mit diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass die Absorptionsrate nach Einstellung dieser Gleichgewichte einen konstanten Wert aufweist. Die genauen Massenströme werden anschließend im Abschnitt 8.8.12 in einem Fließbild dargestellt.

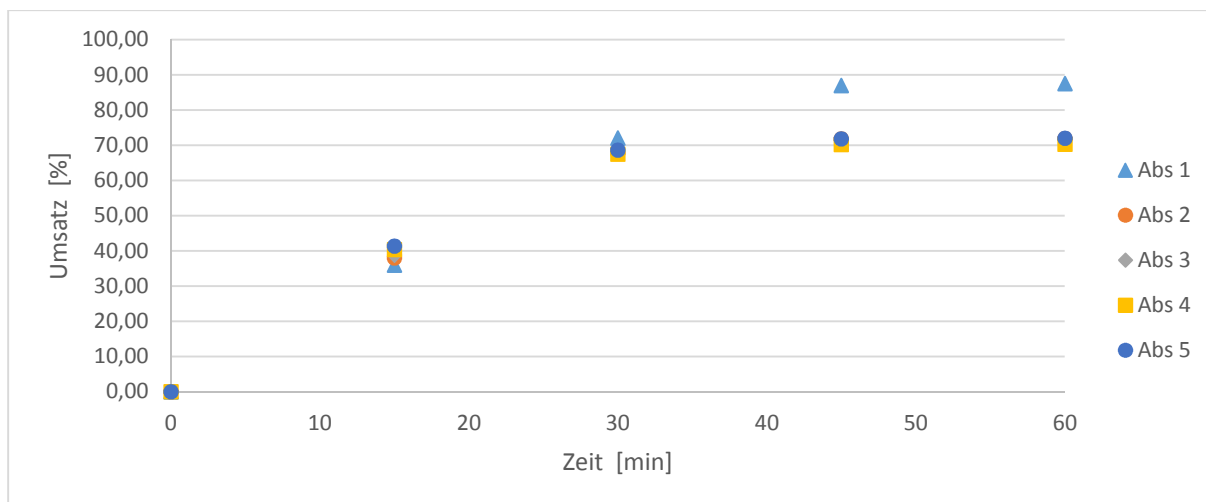


Abbildung 76: Absorptionszyklen des 30 m% MEA/DEGMBE-Gemisches

Mit der Masse des eingesetzten MEA-Carbamats wird der CO_2 -Anteil ausgerechnet, dieser wird als maximaler CO_2 -Verlust mit 100 % festgelegt. Der Verlauf der Desorption wird in Abbildung 77 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Desorption des CO_2 anfangs sehr hoch ist. Es ist nach einer Desorptionszeit von 60 min im Durchschnitt bereits ca. 50 % des theoretischen Wertes erreicht. Je näher man sich dem Schlusswert von ca. 90 % erreicht, desto langsamer ist der CO_2 -Verlust der Lösung. Es liegt mehr freies MEA vor, welches eine erneute Absorption vom CO_2 in der Lösung ermöglicht, bis sich das Gleichgewicht zwischen dem MEA-Carbamat und MEA und dem freien CO_2 eingestellt hat. In einer reinen MEA-Atmosphäre konnte bei 140 °C noch ein maximaler Umsatz von ca. 12 % erzielt werden.

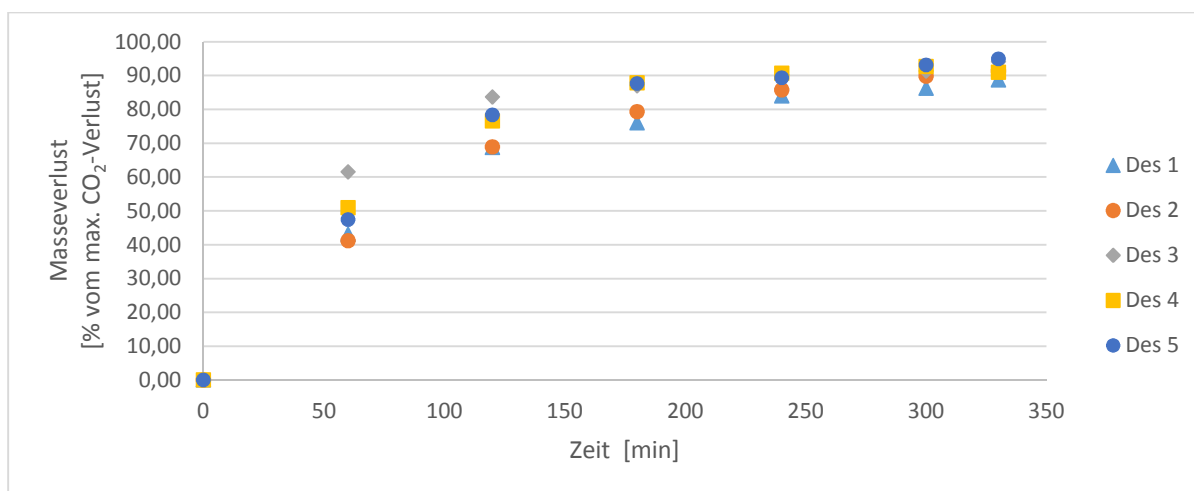


Abbildung 77: Desorptionszyklen des MEA-Carbamats

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der zuvor abgetrennten unteren Phase wiesen nach dem Austreiben des CO_2 keine signifikanten Unterschiede bei den verschiedenen Desorptionszyklen auf. Der Vergleich dieser Phase nach der Desorption mit einem Spektrum von MEA weisen geringe Unterschiede auf (Abbildung 78). Der Peak der NH_2 -Gruppe bei ca. 1600 cm^{-1} ist in dem regenerierten MEA breiter als in dem originären MEA. Zudem ist eine Peakschulter bei 1310 cm^{-1} erkennbar. Das MEA-Carbamat wurde also nicht vollständig zum MEA regeneriert.

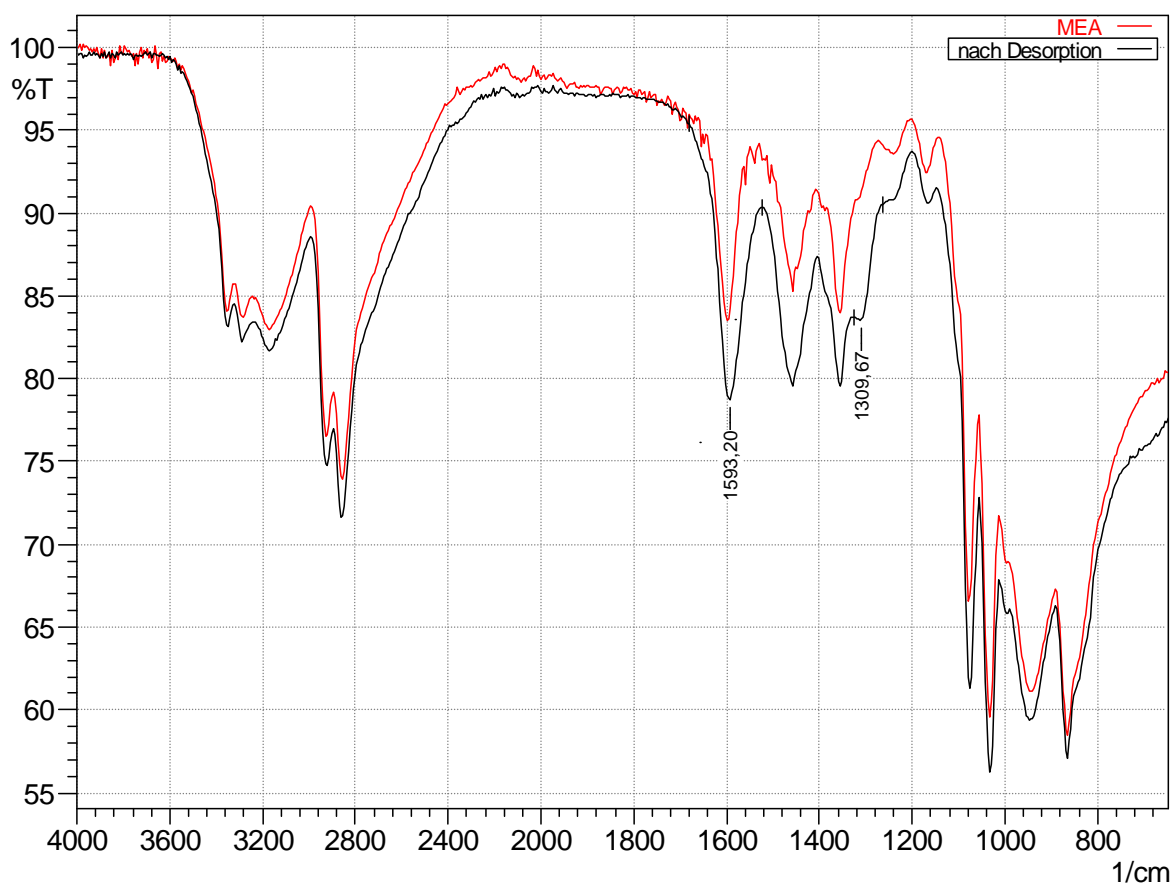


Abbildung 78: Vergleich der IR-Spektren von MEA und der unteren Phase nach der Desorption

In Abbildung 77 wird ersichtlich, dass am Ende noch keine Massekonstanz eingetreten ist. Der Masseverlust gegen Ende ist jedoch so gering, dass es aus verfahrenstechnischer Sicht nicht sinnvoll ist das MEA-Carbamat vollständig zu regenerieren. Die Desorption wird bei ca. 90 % des theoretisch möglichen CO_2 -Verlustes des Carbamats beendet. Die Leitfähigkeit der Startlösung bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ steigt von $2,8\text{ }\mu\text{S/cm}$ vor der ersten Absorption auf $9,5\text{ }\mu\text{S/cm}$ für die obere Phase nach der Absorption.

Dieser Wert wird auch bei den weiteren Zyklen erzielt. Das System weist nach dem zweiten Absorptionsschritt in untersuchten Zyklen keine weitere Änderung mehr auf. Es kann also nach dieser Einstellung durch die reversible Reaktion erneut für die Absorption eingesetzt werden. Da in dem Verfahrensschritt der Desorption sich der CO₂-Austrag bei hohen Desorptionsgrad deutlich verringert, sollte verfahrenstechnisches Optimum gewählt werden. Da die Erhöhung des MEA-Anteils keinen großen Einfluss auf die Absorptionsrate besitzt, kann eine hohe Kapazität der Anlage trotzdem gewährleistet werden.

8.8.11 Wassereinfluss auf das Absorbersystem

Ein wichtiges Kriterium für den Einsatzbereich dieses Systems ist die Robustheit der Phasenseparation gegenüber Wasser. Kenntnisse über den Einfluss von Wasser auf das Absorbersystem sind daher für eine verfahrenstechnische Anwendungen von Bedeutung. Es wurden daher verschiedene Wassermengen zu dem 30 m%-MEA-DEGMBE-System gegeben und anschließend bei 50 °C maximal mit CO₂ umgesetzt.

Die Phasenverhältnisse der vollständig umgesetzten Proben wurden nach Eintreten des Gleichgewichtes untersucht. Hierzu wurden die Volumenverhältnisse gegen den Massenanteil Wasser aufgetragen (Abbildung 79). Bei einem geringen Wassergehalt beträgt der Volumenanteil der unteren Phase ca. 30 %, wie auch bei dem Verhältnis ohne Wasser (siehe Abbildung 63). Mit zunehmendem Wasseranteil erhöht sich auch der Anteil der unteren Phase. Wie erwartet ist der Einfluss des Wassers auf die polarere untere Phase größer. Bei einem Wassergehalt von ca. 40 m% ist das Verhältnis der Phasen 1 zu 1. Anschließend verändern sich das Phasenverhältnisse zum Massenanteil Wasser deutlich stärker, so beträgt bei 50 m% H₂O der Anteil der unteren Phase schon 70 %. Bei einem Anteil von 75 m% H₂O ist eine Phasentrennung nicht mehr möglich. In Abbildung 79 wird dieses als 100 v% untere Phase dargestellt.

8 Ergebnisse und Diskussion

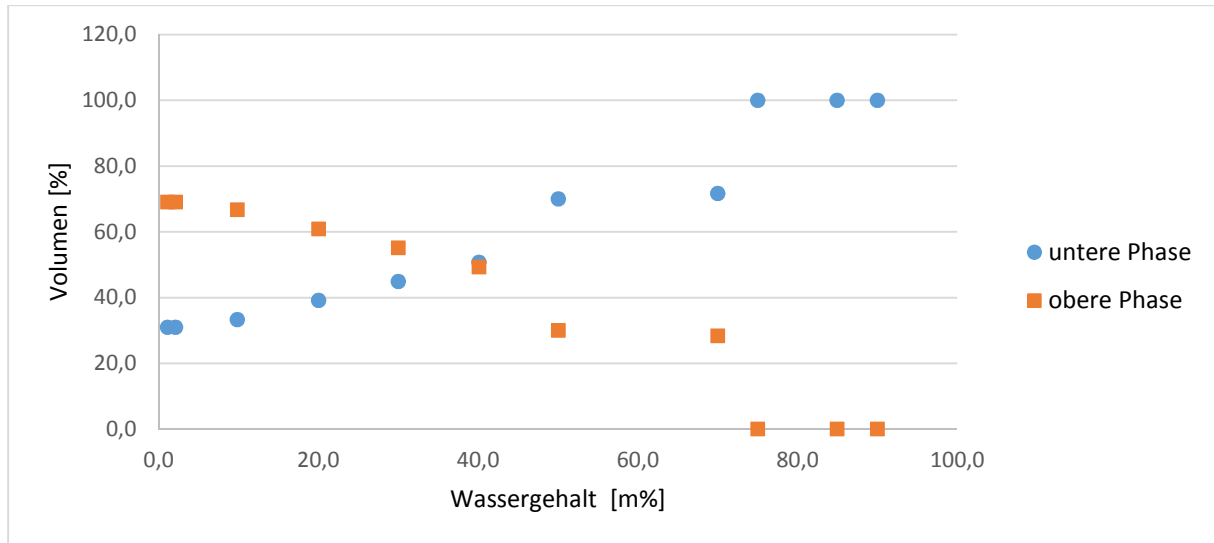


Abbildung 79: Volumenverhältnisse der Phase bei verschiedenen Wassergehalten

Der Verlauf des Brechungsindexes der einzelnen Phasen wurde bei 25 °C aufgenommen (Abbildung 80). Für beide Phasen gilt, je höher der Wasseranteil desto geringer ist der Brechungsindex. Der Einfluss auf die untere Phase ist bis 50 m% Wasser relativ gering, er fällt von 1,426 (1 m% H₂O) nur auf 1,410. Der Einfluss auf die obere Phase ist größer. So fällt der Wert von 1,492 (1 m% H₂O) auf 1,387 bei ebenfalls 50 m% H₂O. Es ist jedoch hierbei zu beachten, dass der Brechungsindex der oberen Phase sich deutlicher von dem Wert des Wassers unterscheidet. Daher haben schon geringere Wasseranteile einen höheren Einfluss auf das System.

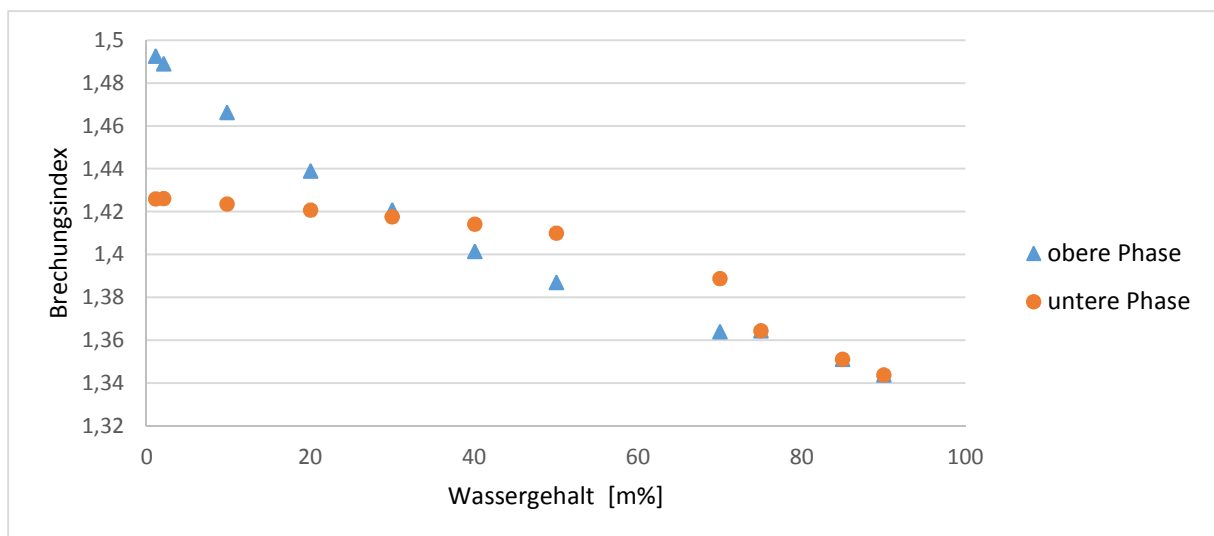


Abbildung 80: Brechungsindexverlauf im Bezug zum Massenanteil H₂O

Die Charakterisierung der Einzelphasen erfolgte ebenfalls auch mit dem Infrarotspektrometer. Die IR-Spektren der oberen Phasen bei verschiedenen Massenkonzentrationen Wasser werden verglichen (Abbildung 81). Die Deformationsschwingung des Wassermoleküls bei ca. 1640 cm^{-1} ist für die Betrachtung der Phasen besonders interessant, da es dort zu keiner Überlagerung kommt. Man sieht deutlich, dass mit steigendem Wasseranteil auch die Intensität dieser Schwingung steigt. Bei 1,1 m% H_2O ist diese Schwingung nur zu erahnen, bei 9,8 m% wird diese schon deutlich sichtbar, ist jedoch noch nicht sonderlich intensiv. Ein sehr deutlicher Sprung der Intensität ist bei dem Anstieg von 40 auf 70 m% sichtbar. Der Bereich ab 900 cm^{-1} spiegelt dieses auch wider, die bei 40 m% Wasser deutlich sichtbaren Peaks der organischen Komponenten werden vom Wasserpeak überlagert und sind nur noch als Peakschulter sichtbar. In homogener Probe mit 90 m% überwiegt das Spektrum des Wassers sehr stark und die Peaks der organischen Substanzen weisen kaum noch Intensität auf.

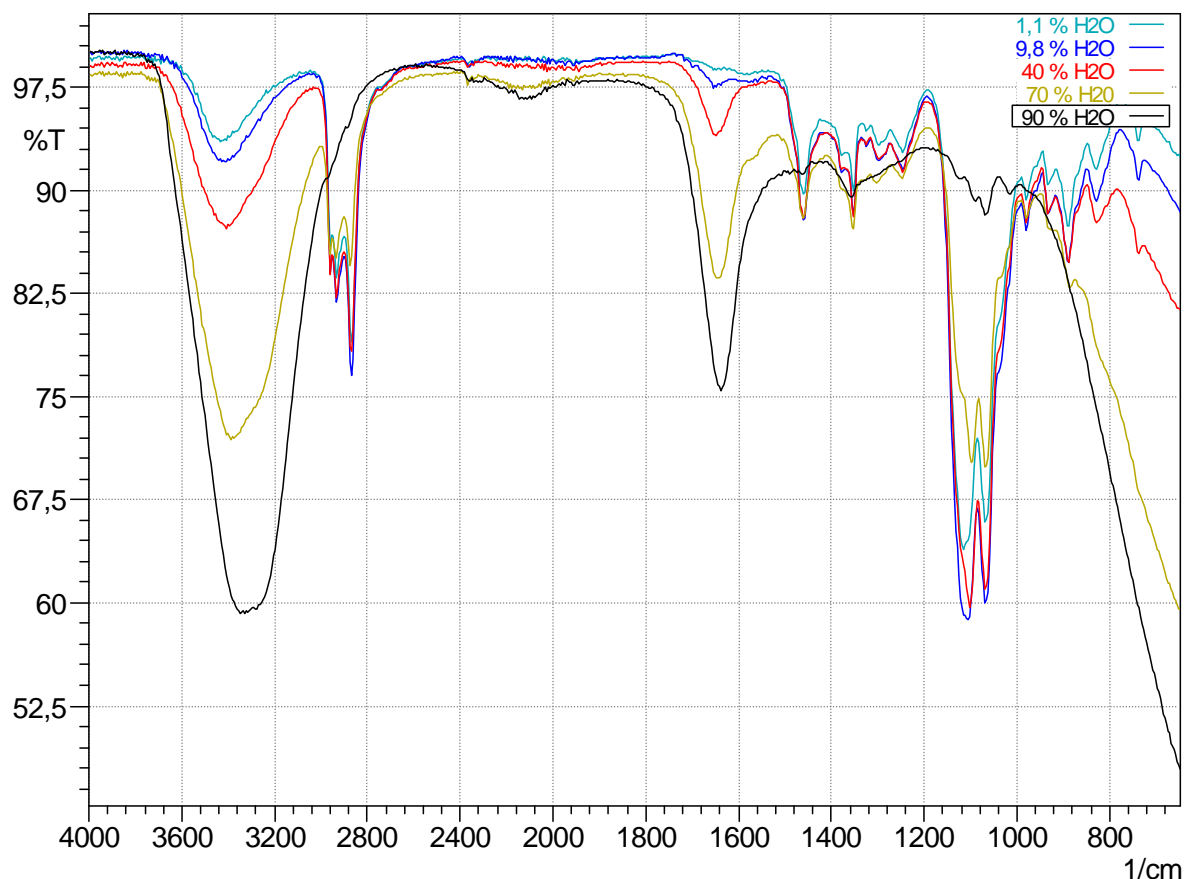


Abbildung 81: IR-Spektren der oberen Phase bei verschiedenen Massenanteilen Wasser

Es wurden auch die zugehörigen unteren Phasen des Systems mit infrarotspektroskopisch analysiert (Abbildung 82). Der Einfluss des Wassers ist auch hier sichtbar. Bei dem Spektrum der Probe mit 1,1 m% H₂O überwiegt das MEA-Carbamatspektrum. Bei einem höheren Wasseranteil verschiebt sich die Maximalintensität der OH- bzw. NH-Valenzschwingungen von ca. 3100 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen bis ca. 3330 cm⁻¹. Besonders deutlich ist die Erhöhung des Wasseranteils zu sehen, wenn man das Verhältnis der Intensitäten der CH- zu OH-Schwingung betrachtet. Auch in der unteren Phase überwiegt das Wasserspektrum bei einem Massenanteil von 70 % Wasser.

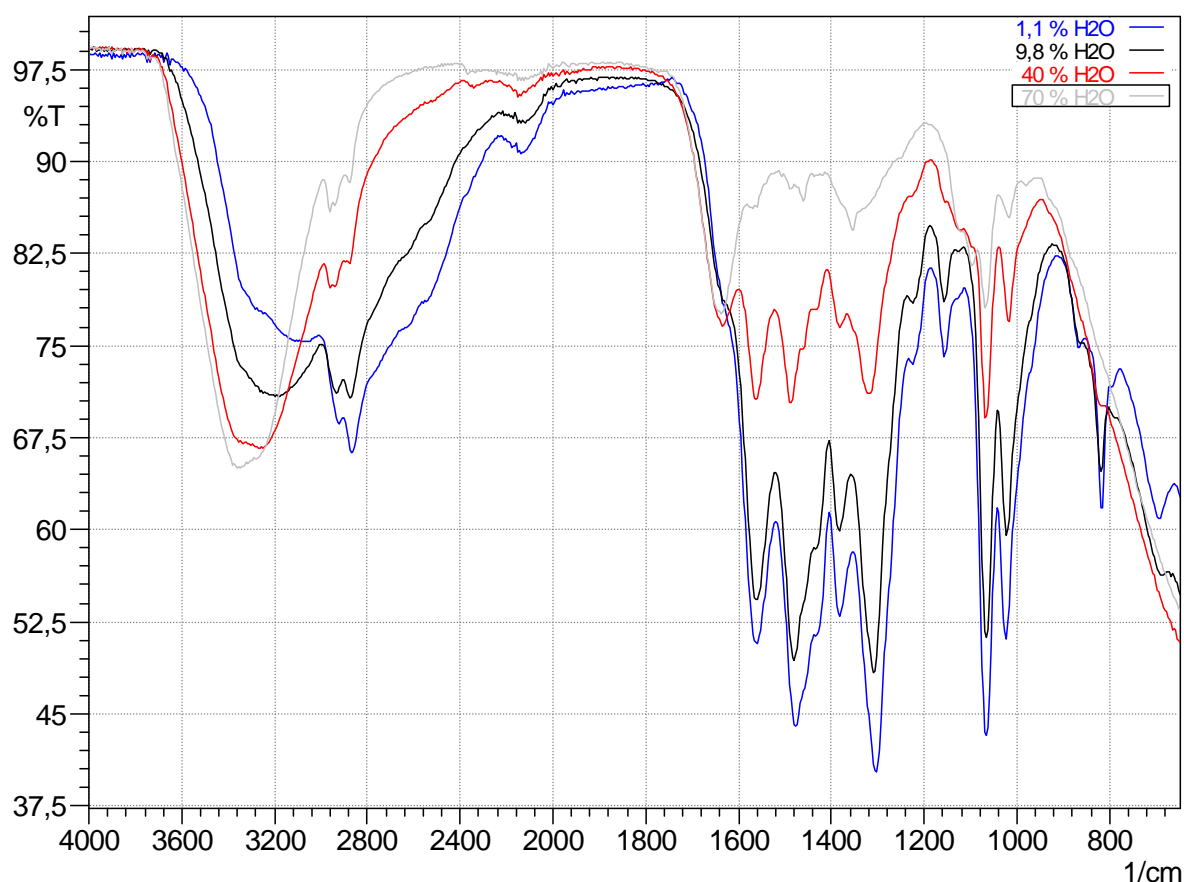


Abbildung 82: IR-Spektren der unteren Phase bei verschiedenen Massenanteilen Wasser

Zur genaueren Analyse des Wassereinflusses wurde auch die Kohlenstoffzusammensetzung der jeweiligen Phasen mit dem TOC-Analysator untersucht. Dafür wurden die Proben ca. 1/250 verdünnt. Der Einfluss des Wassers wird deutlich, wenn man dessen Massenanteil gegen den Massenanteil Kohlenstoff aufträgt (Abbildung 83). Der Einfluss des Wassers auf die obere Phase ist anfangs sehr gering. Der C-Anteil fällt von 58,8 % im System ohne Wasser bis zu einem Wassergehalt von 50 m% nur um 14,5 % auf 43,5 %. Ab diesem Punkt

fällt der Gehalt deutlich stärker ab ist bei 70 m% H₂O nur noch bei 24,8 %, bei 90 m% H₂O beträgt der C-Anteil nur noch 5,7 %. Wobei jedoch zu beachten ist, ab 75 m% H₂O wird keine Phasentrennung mehr ausgebildet.

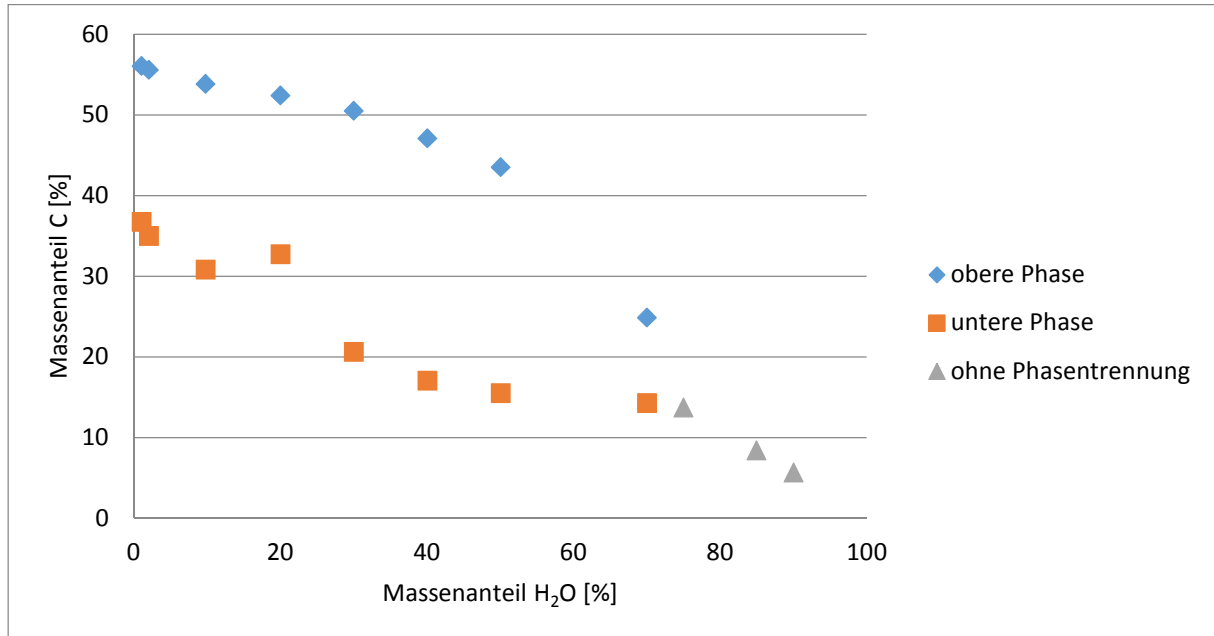


Abbildung 83: Der Einfluss von Wasser auf den C-Massenanteil des Absorbersystems

Bei der Betrachtung der unteren Phase ist der Einfluss des Wassers bei niedrigeren Gesamtanteilen deutlich. Am Anfang steigt der Gehalt von 36,7 % (0 m% H₂O) auf 36,1 % (1,1 m% H₂O). Dann fällt die Kurve stark ab und ist bei einem Wasseranteil von 50 m% nur noch bei einem Kohlenstoffanteil von 15,5 m%. Bis zu 75 m% H₂O fällt der Wert nur minimal auf 13,7 % Kohlenstoff. Anschließend wenn sich ein homogenes Gemisch einstellt, nimmt der Gesamtkohlenstoffanteil mit weiterem Erhöhen des Wasseranteils linear ab. Der Wert für einen Wasseranteil von 20 m% wird als Ausreißer gewertet.

Es wird ersichtlich, dass der Einfluss auf die untere Phase bei nicht zu hohen Wasseranteilen deutlich größer ist. Dieses ist aus verfahrenstechnischer Sicht ein Vorteil. Durch die Desorption bei Temperaturen über 100 °C wird der Großteil des Wassers aus dem System wieder entfernt. Es führt jedoch zu einem erhöhten Wärmebedarf, da die Verdampfungsenthalpie des Wassers aufgebracht werden muss. Bei zu hohen Wasseranteilen ist generell zu empfehlen einen Kondensationsschritt vorzuschalten um den CO₂-Partialdruck zu erhöhen.

8.8.12 Zwischenfazit Prozessdaten

Für das Absorptionssystem 30 m%/70 m% konnten wichtige technische Daten aufgenommen werden. Die Daten der Leitfähigkeit und des Brechungsindex können zur Reaktionsverfolgung im Prozess verwendet werden. Ein weiteres Ergebnis dieser Analysen ist, dass ab dem Umsatz von 55 % sich eine Emulsion bildet. Die Konzentration von MEA sinkt durch die Umsetzung mit CO_2 , dadurch steigt der Massenanteil des unpolaren DEGMBE. Wenn das Löslichkeitsprodukt überschritten ist, fällt MEA-Carbamat aus der Lösung aus. Die gebildete Emulsion setzt sich anschließend langsam wieder ab. Der Masse- und Volumenanteilzuwachs der MEA-Carbamatphase gegen den Umsatz wird dadurch geringfügig erhöht. Der Einfluss auf den Prozess ist jedoch gering. Es konnte an diesem Umsatz keine Änderung der Absorptionsrate festgestellt werden. Das Infrarotspektrum ändert sich jedoch stark. Da sich die Emulsion langsam wieder absetzt ist die MEA-Carbamat-Konzentration am Diamanten des ATR-IR-Spektrometers überproportional hoch und das Carbamat-Spektrum ist deutlich erkennbar.

Mit den Ergebnissen der Phasenzusammensetzung, dem Masseverlauf und dem Volumenverlauf können die Stoffströme des Absorptionsverlaufs charakterisiert werden. Aus den gewonnenen Daten konnte ein Fließbild erstellt werden (Abbildung 84).

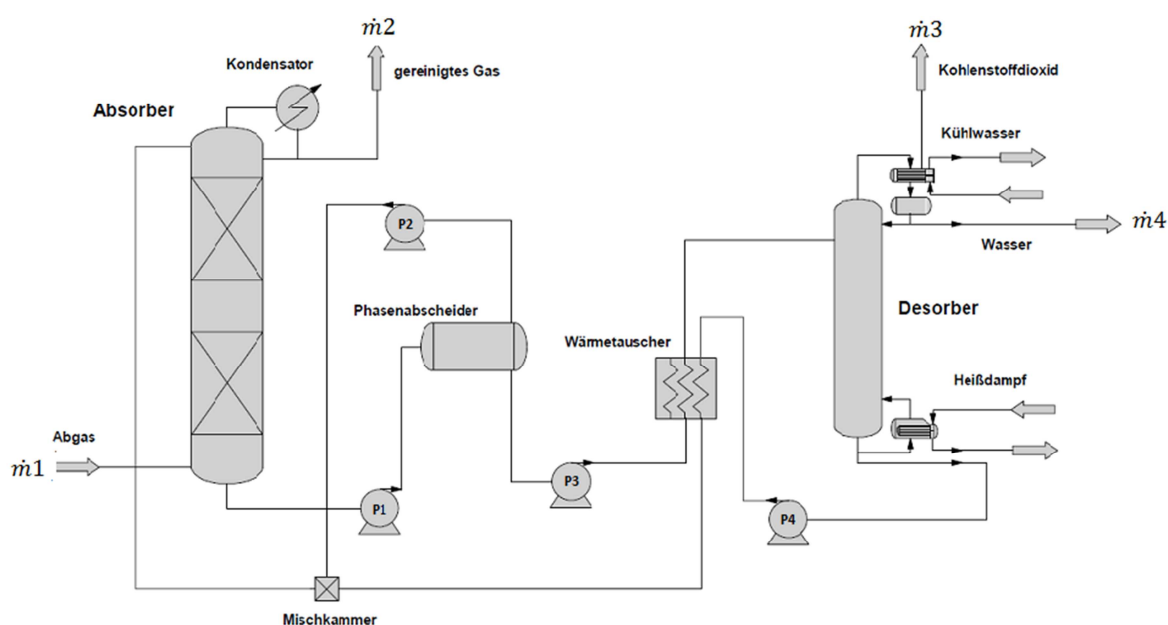


Abbildung 84: Fließbild des 30 m%/70 m%-Absorptionssystems

Aus den Daten der Rezyklierbarkeit wird deutlich, dass die Desorptionsrate nach 90 % des Umsatzes geringer wird. Daher sollte der Desorptionsumsatz nicht vollständig ausgereizt werden. Das im Abgas enthaltende Wasser reichert sich bevorzugt in der MEA-Carbamatphase an. Im Desorptionsschritt kann daher ein Großteil des Wassers wieder aus dem System entfernt werden.

Die Stoffströme des 30 m% MEA/ 70m% DEGBME-Absorbersystems können aus den Daten für die jeweilige Pumpe und die Mischkammer berechnet werden. Die Prozesstemperatur beträgt 50 °C. In der Rauchgaswäsche und der Biogas-Gewinnung weichen die Massenströme \dot{m} und die Gaszusammensetzung stark voneinander ab. Die Stoffmengen- und Masseströme in Tabelle 32 sind daher auf 1 kg nach der Desorption freigesetztes MEA bezogen.

Für das Beispiel ist ein Absorbersystem mit 90 % Absorptionsumsatz und anschließender Desorption mit einem Umsatz von 90% gewählt worden (Tabelle 32). Der erste Absorptionsvorgang wird vernachlässigt. Die konstanten Stoffströme nach der ersten Desorption dienen als Rechengrundlage. Aus den Daten des Masseverlaufs der Absorption und dem Schnittpunkt der Konode mit der Binode können die Stoffströme auf den gewünschten Absorptions- und Desorptionsumsatz angepasst werden.

Tabelle 32: Stoffströme im Absorptionsprozess pro kg freigesetzten CO₂

| Stoffstrom | Nach der Abs. (P1) | Obere Phase (P2) | Untere Phase vor Des. (P3) | Untere Phase Nach Des. (P4) | Mischkammer |
|--------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| Gesamtmasse [kg] | 11,3 | 7,2 | 4,2 | 3,2 | 10,4 |
| MEA-Carbamat [kg] | 4,7 | 0,5 | 4,2 | 0,4 | 0,9 |
| MEA [kg] | 0,3 | 0,3 | - | 2,8 | 3,0 |
| DEBMBE [kg] | 6,4 | 6,4 | - | - | 6,4 |
| | | | | | |
| MEA-Carbamat [mol] | 28,1 | 3,1 | 25,0 | 2,3 | 5,3 |
| MEA [mol] | 4,5 | 4,5 | - | 45,4 | 49,9 |
| DEBMBE [mol] | 39,5 | 39,5 | - | - | 39,5 |

Der Vorteil der Phasentrennung für die CO₂-Absorption zeigt sich in dem geringen Massefluss zum Desorber. Nur ein Massenanteil von 40 m% der unbeladenen Lösung muss auf Desorptionstemperatur gebracht werden und setzt 10,4 m% CO₂ wieder frei.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte ein Verfahren zur CO₂-Absorption entwickelt werden, welches einen energetischen Vorteil im Desorptionsschritt gegenüber dem konventionellen wässrigen MEA-Verfahren besitzt. Dieser Vorteil konnte durch eine Kombination aus verschiedenen technisch eingesetzten Absorptionsverfahren zu einem neuen innovativen Verfahren erzielt werden.

Die eingesetzten Amine MEA und DEA als chemische Absorbentien sind in der Literatur gut beschrieben. Diese Erfahrungen können teilweise auf dieses Absorbersystem übertragen werden.

Durch eine Phasenseparation kann der Vorteil des geringeren Massestroms im Desorber der sogenannten „Phase-Change-Solvent-Verfahren“ genutzt werden. Das eingesetzte Lösungsmittel muss im Regenerationsschritt nicht thermisch behandelt werden.

Die, auf Grund ihrer großen CO₂-Löslichkeit in der physikalischen Absorption eingesetzten, Polyethylenglykole dienen als Lösungsmittel der chemischen Absorptionskomponente.

Beim Screening verschiedener Glykole konnte Phasenseparationen nach der Reaktion von MEA bzw. DEA mit CO₂ erzielt werden. Es wurden die Polaritätsunterschiede der Mono- bzw. Dialkyl-Ether der Diethylenglykole ausgenutzt. Durch die Anzahl der CH₂-Gruppen in den jeweiligen Alkylketten konnten Systeme entwickelt werden, die den energetischen Vorteil der geringeren Masse im Desorber erzielen. Durch den hohen Siedepunkt und geringen Dampfdruck der Diethylenglykolalkylether, eignen sich die Systeme bis zur Zersetzungstemperatur des gebildeten Carbamats.

Als ein besonders aussichtsreiches Lösungsmittel stellte sich DEGMBE heraus. Voruntersuchungen mit einem ATR-IR-Spektrometer zeigten bereits einen großen Anteil des MEA-Carbamats in der CO₂-reichen Phase des Systems. Durch Reinheitsbestimmungen konnte die Phase als reine Carbamatphase identifiziert werden. DEA-Carbamat fällt kristallin aus, MEA-Carbamat hingegen liegt als Flüssigkeit vor. Die Bestimmung der flüssigen MEA-Carbamatphase, ohne zusätzlichen Aufreinigungsschritt, ergab mit der TOC-TNb-Analyse eine Reinheit von 98 %. Diese konnte mittels Titration bestätigt werden.

Die Carbamate wurde spektroskopisch charakterisiert. Die NMR- und IR-Ergebnisse wurden zur Stoffidentifizierung genutzt. Die Infrarotspektren zeigten zusätzlich den Einfluss der inter- und intramolekularen Wechselwirkungen. Die Aufnahme der Hansen-Parameter bestätigt dieses Ergebnis. Für MEA-Carbamat ergeben sich folgende Werte $\delta_D = 16,82$; $\delta_P = 14,22$ und $\delta_H = 24,26$. Trotz Carbamatbildung und der damit verbundenen Ladungsbildung fällt der Wert der polaren Wechselwirkungen im Vergleich mit dem freien Amin MEA (δ_D : 17,0; δ_P : 15,5, δ_H : 21,2). Durch die Charakterisierung des MEA-Carbamats wird deutlich, dass MEA-Carbamat als ionische Flüssigkeit vorliegt. Durch die Bildung von intramolekularen Wechselwirkungen wird die Punktladung der Ionen herabgesetzt. Dieses wird durch die Bildung einer stabilen 5er- bzw. 7er-Ringstruktur erzielt. Durch die zusätzliche Hydroxyethylgruppe des DEA ist dieser Effekt geschwächt und DEA-Carbamat liegt kristallin vor.

Der Wert der Wechselwirkungen der Wasserstoffbrücken erhöht sich hingegen. Die rheologischen Messungen bei einer Temperatur von 25 °C ergeben eine überproportionale Abnahme der Viskosität gegen die Scherrate. Dieses ist ein weiterer Hinweis auf starke Wechselwirkungen.

Die DSC-Analysen bestätigen, dass MEA-Carbamat bis zu einer Temperatur von -80 °C nicht kristallin, sondern weiterhin als Flüssigkeit vorliegt. Das Thermogramm zeigt nur einen Glasübergang bei -52 °C und keinen Schmelzpeak, wie beim DEA-Kristall. In einem technischen Verfahren kann MEA-Carbamat daher mit Pumpen befördert werden, eine spontane Kristallisation ist ausgeschlossen.

Der große Einfluss der Temperatur auf die Viskosität des MEA-Carbamats wurde deutlich. So sinkt die Viskosität von 11417 mm²/s bei 25 °C auf 278 mm²/s bei einer Temperatur von 75 °C. Das Leitfähigkeitsverhalten des Carbamats spiegelt dieses ebenfalls wider. Auf Grund der hohen Viskosität besitzt MEA-Carbamat bei -10 °C einen Wert von 1,5 µS/cm, bei 95 °C hingegen ist der Wert auf 1443 µS/cm gestiegen.

Weiterhin wurde die Desorption des Carbamats mittels der DSC- und TGA-Thermogramme untersucht. Die Carbamate wurden dabei mit einem wässrigen System verglichen. Das Ergebnis zeigte, dass im wässrigen System der Großteil der Energie auf die Verdampfungsenthalpie des Wassers zurückzuführen ist. Die Gesamtenergie der Verdampfung und Desorption beträgt 14074 kJ/kg CO₂. Der Betrag der Desorption des reinen

MEA-Carbamats beträgt hingegen nur 1957 kJ/kg CO₂ bei einer Standardabweichung von 99 kJ/kg CO₂. Der Energiebedarf bei der Desorption des DEA-Carbamats ist, wie es bei sekundären Aminen zu erwarten war, geringer. Es muss jedoch die Schmelzenergie des Kristallgitters von 903 kJ/kg CO₂ aufgebracht werden. Für die Gesamtenergie ergibt sich somit ein Wert von 2531 kJ/mol CO₂. MEA-Carbat ist in diesem System also energetisch günstiger als DEA-Carbat. Die energetischen Betrachtungen der Absorptionseenthalpie weisen eine starke Abhängigkeit gegen den Umsatz und der Temperatur auf. Bei 50 °C und 90 % Umsatz ist der Wert von 37 kJ/mol pro mol. Es wurde hierbei das Gesamte System ohne Berücksichtigung der Phasentrennung untersucht.

Der Verlauf des Masseverlustes des TGA-Thermogramms spiegelt den Desorptionsverlauf wider. Das MEA-Carbat zerfällt ab einer Temperatur von ca. 50 °C. Das CO₂ wird dabei abgeführt und steht somit nicht zur Rückreaktion zur Verfügung. Der Verlauf des Masseverlustes zeigt einen Sattelpunkt bei 27,1 m% beim MEA-Carbat und 19,3 m% beim DEA-Carbat. Diese Werte passen sehr gut zu dem Massenanteil von CO₂ in dem jeweiligen Carbat. Es wird jedoch auch ersichtlich, dass bei einer hohen Desorptionstemperatur ein Kondensator zur Aminrückgewinnung nach dem Desorptionsschritt nachgeschaltet werden sollte.

Der Temperatureinfluss spiegelt sich im chemischen Gleichgewicht wider. Bei 50 °C kann 90 % von MEA in dessen Carbat umgesetzt werden. Das System kann auch bei Prozesstemperaturen über 100 °C betrieben werden, da bei 100 °C noch ein Umsatz von 73 % erzielt wird. Eine Anreicherung von Wasser in dem System kann somit entgegengewirkt werden, da sich die Phasentrennung auch noch bei 100 °C ausbildet. Durch eine hohe Absorptionstemperatur des Systems kann die Kühlung der exothermen Reaktion minimiert werden. Die Temperaturdifferenz, die das Carbat zum Desorptionsschritt erwärmt werden muss, ist somit auch geringer. Es ist ein weiterer energetischer Vorteil des Systems gegenüber dem wässrigen System, da der Siedepunkt des Wassers dieses nicht ermöglicht. Es sollte jedoch geprüft werden, ob sich der gewählte Wassergehalt bei der hohen Prozesstemperatur auf die Trennung des Systems negativ auswirkt.

Die Absorptionsraten des Absorbersystems wurden über die Aminkonzentration und über die Temperatur optimiert, da diese großen Einfluss auf die Geschwindigkeit besitzen. Die Auswirkung wird deutlich, wenn man sich den Grenzfall der reaktionskontrollierten

Geschwindigkeit in dem hohen Temperaturbereich ($> 140^{\circ}\text{C}$) veranschaulicht. Im Vergleich der untersuchten Absorptionsraten bei 50 und 75°C zeigt sich, dass die Rate trotz höherer Temperatur geringer ist. In den TGA-Thermogrammen sind auch ab einer Temperatur von ca. 50°C Masseverluste sichtbar. Der Einfluss auf den Enhancement Faktor ist also erkennbar und damit wird ersichtlich, dass die Absorptionsrate durch die Erhöhung der Stoffübergangsfläche zwischen dem Gasstrom und dem System erhöht werden kann.

Auch der Vergleich der Absorptionsraten mit dem konventionellen wässrigen MEA-Verfahren zeigt, dass das 30 m% MEA/70 m% DEGMBE-System aussichtsreiche Eigenschaften für die CO_2 -Absorption besitzt. Unter den gegebenen Versuchsparametern erwiesen sich für dieses System 50°C als optimale Prozesstemperatur. Bei einem Up Scaling zur Miniplantanlage sollten genauere kinetische Analysen durchgeführt werden, da in dieser Arbeit die Hauptaspekte auf der Carbamatcharakterisierung und der thermodynamischen Beschreibung dieses Systems liegen.

Des Weiteren konnten Prozessdaten für das System bei einer Temperatur von 50°C aufgenommen werden. Diese können zur Prozesssimulation, -führung und -steuerung verwendet werden. Über den Leitfähigkeits- und des Brechungsindexverlauf kann der Prozess charakterisiert werden. Hierbei wird die obere Phase betrachtet, da sich die Phase des reinen Carbamats nicht über den Umsatz verändert. Durch die Separation des MEA-Carbamats steigt die Viskosität der oberen Phase des Absorbersystems gegen den Umsatz nur gering von 5,0 auf $5,5 \text{ mm}^2/\text{s}$. Ab der Emulsionsbildung fällt die Viskosität sogar unter den Wert des noch nicht umgesetzten Systems. Dieses ist eine wichtige Erkenntnis, wenn man die Diffusionsabhängigkeit des Systems bedenkt.

Aus der Massenverteilung der Einzelphasen und dem Phasendiagramm des ternären Gemisches MEA-Carbat, MEA und DEGME lässt sich die Phasenverteilung des Systems gegen den Umsatz beschreiben. Das Ergebnis zeigt, dass bei einem Umsatz von 90 % der Phasenanteil der schwereren Phase ca. 37 % beträgt. Nur dieser Anteil muss zur Desorption thermisch behandelt werden. Unter den Versuchsbedingungen war das System auf Grund örtlicher Übersättigung nicht im Phasengleichgewicht. Im technischen Prozess würde sich dieses als Vorteil erweisen, da sich die Carbamatphase schneller bildet und einen größeren Massenanteil besitzt. Die Charakterisierung mittels TOC-TNb und auch der Verlauf der Leitfähigkeit und Brechungsindex der oberen Phase ergeben jedoch, dass sich das System

nahe dem Phasengleichgewicht befindet. In einem technischen Prozess kann die Vermischung des Systems durch größere Kontaktflächen zwischen dem CO₂ und dem freien MEA erhöht werden, der Einfluss verringert sich dann weiter.

Für ein System im Phasengleichgewicht wurde die Verteilung der Einzelkomponenten analysiert. Der Masseanteil der Carbamatphase steigt gegen den Umsatz linear auf 36,6 m% bei 90 % umgesetzten MEA an. In der oberen Phase des Systems fallen Massenanteile in Bezug auf das Gesamtsystem. Der Anteil des DEGMBE fällt auf Grund des Massezuwachses durch die CO₂-Aufnahme auf 56,5 m%. Der Einfluss der CO₂-Absorption spiegelt sich im MEA auf Grund der Umwandlung in das Carbamat deutlicher wider und beträgt am Ende der Absorption nur noch 2,4 m%. Der für die Desorption nicht zu Verfügung stehende Anteil des Carbamats beträgt nur 4,5 m%. Durch den linearen Massezuwachs der Carbamatphase nach Erreichen der Mischungslücke ist kein ein vollständiger Umsatz notwendig. Der energetische Betrag der Desorption ändert sich nicht, da nur die Carbamatphase in den Desorber gelangt. Eine kontinuierliche Reaktorführung ist mit dieser Absorptionstechnologie gut möglich. Die Carbamatphase kann aus dem Prozess entnommen und gleichzeitig regeneriertes MEA zugegeben werden. Durch die Abtrennung des Produktes MEA-Carbamat verschiebt sich das Gleichgewicht weiter auf die Produktseite, da die Konzentration der Produktphase geringer wird; ein weiterer Vorteil des Systems. Bei nicht vollständigem Umsatz einer homogenen Waschlösung muss das vollständige Absorbersystem thermisch regeneriert werden. Der Beitrag der Verdampfungsenthalpie fällt stärker ins Gewicht.

Das Absorbersystem weist auch eine gute Robustheit gegenüber Wasser auf, welches im Prozessgas enthalten ist. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Phasen selbst bei einem Wasseranteil von 70 m% noch separieren. Bei einem so großen Wasseranteil sollte jedoch in einem technischen Verfahren über eine Kondensation des Wassers nachgedacht werden, da sich der Partialdruck des CO₂ dann erhöht. Das Wasser besitzt eine stärkere Affinität zur Carbamatphase als zu der oberen Phase. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist dieses ein Vorteil, der Großteil des Wassers wird in dem Desorptionsschritt wieder aus dem Kreislauf entfernt. Es muss beachtet werden, dass hierzu die Verdampfungsenthalpie des eingetragenen Wassers aufgebracht werden muss.

Das Absorbersystem erzielt in den Laborversuchen hervorragende Ergebnisse und daher kann in weiteren Arbeiten ein Up Scaling auf eine Miniplantanlage realisiert werden. Es konnte ein

mögliches Fließbild einer Absorptionsanlage mit dem jeweiligen Stoffströmen entwickelt werden. In mehreren Reaktionszyklen konnte keine weitere Änderung nach der ersten Desorption des Systems festgestellt werden. Mit dem Phasendiagramm und den Massenverlauf können, für den im Prozess zu erzielenden Umsatz der Absorption und Desorption, die Stoffströme berechnet werden. In den weiteren Arbeiten zur Realisierung dieses Systems sollte daher ein Hauptaugenmerk auf die gas/flüssig-Phasengrenze zwischen dem System und dem CO₂ liegen. Eine wichtige Fragestellung ist hier in welchen Prozess das Verfahren anschließend integriert werden soll. Bei niedrigeren Volumina der Gasströme, beispielsweise in Biomethanherstellung, kann ein Blasenreaktor eingesetzt werden. Der Prozess kann sowohl kontinuierlich wie diskontinuierlich sein. Wie die Größenordnung der Hatta-Zahl zeigt, kann der Nutzungsgrad der Wachflüssigkeit, bezogen auf die Absorptionsrate, gesteigert werden. Um eine große Kontaktfläche zwischen dem System und dem Gasstrom zu gewährleisten wird eine turbulente Strömung meistens bevorzugt. Bei einem kontinuierlichen Verfahren muss der Einfluss dieser Verwirbelung auf die Phasentrennung untersucht werden. Bei großen Dimensionen der Anlage, im „Extremfall“ CO₂ aus dem Rauchgas in Kraftwerken, kann auf Grund der großen Kontaktfläche zwischen dem Gas und der Absorberlösung auch ein Sprühreaktor eingesetzt werden. Es müsste hierbei der Einfluss der Phasenseparation auf den Tropfen analysiert werden. Die Miniplantanlage sollte unter möglichst realen Parametern wie der Prozesstemperatur und Zusammensetzung des Gases gefahren werden. Hierbei sollte die Absorptionsrate im Vordergrund stehen.

Mit den Erkenntnissen kann anschließend bewertet werden, ob das innovative Absorptionsverfahren, wie es die Laboruntersuchungen vermuten lassen, in den gewählten technischen Prozess sinnvoll integriert werden kann.

10 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Übersicht der unterschiedlichen CCS-Technologien (Radgen et al.) ¹⁰ | 9 |
| Abbildung 2: Funktionsschema Biogasanlage mit Gaseinspeisung (www.agri-capital.de) | 11 |
| Abbildung 3: Absorptionsanlage mit Desorbereinheit | 14 |
| Abbildung 4: Beladung verschiedener physikalischer Absorbersysteme | 15 |
| Abbildung 5: Strukturformel Polyethylenglykoldimethylethern | 16 |
| Abbildung 6: In der CO ₂ -Absorption eingesetzte Hydroxyalkylamine..... | 17 |
| Abbildung 7: Ionische Flüssigkeit die eine Phasenseparation mit MEA/MEA-Carbamat bildet | 18 |
| Abbildung 8: Reaktion von Hydroxylalkylamine mit CO ₂ | 20 |
| Abbildung 9: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen von Monoethanolamin, 2-Hydroxyethylammonium-kation und N-(2- Hydroxyethyl)carbamat-anion (von links nach rechts) | 21 |
| Abbildung 10: Mögliche Nebenreaktion während der CO ₂ -Absorption mit MEA | 22 |
| Abbildung 11: Reaktion von MEA zum MEA-Hydrogencarbonat | 23 |
| Abbildung 12: Hydrolyse von MEA-Carbamat zu MEA-Hydrogencarbonat | 23 |
| Abbildung 13: Technischer Syntheseweg zur Herstellung von Diethylenglykolmonobutylether | 24 |
| Abbildung 14: Binode und Konode im ternären Phasendiagramm mit Mischungslücke | 26 |
| Abbildung 15: Stöchiometrie der MEA-Carbamat-Bildungsreaktion | 28 |
| Abbildung 16: Bestimmung der Phasenzusammensetzung des Absorbersystems MEA/MEA-Carbamat/DEGMBE | 33 |
| Abbildung 17: Versuchsaufbau des Absorbers | 35 |
| Abbildung 18: Absorptionsrate von als Standard festgelegtem Absorbersystem 30 m%MEA/70 m%DEGMBE | 37 |
| Abbildung 19: Versuchsaufbau des Desorbers | 39 |
| Abbildung 20: IR-Spektrum MEA-Carbamat in Wasser | 46 |
| Abbildung 21: Verlauf des Umsatzes des 30 m% MEA/H ₂ O bei der CO ₂ -Absorption bei 25 °C..... | 47 |
| Abbildung 22: Leitfähigkeitsverlauf bei der CO ₂ -Absorption in 30%iger wässrigen MEA-Lösung | 48 |
| Abbildung 23: DSC-Analyse des konventionellen wässrigen MEA-Systems; endo up..... | 48 |
| Abbildung 24: Ternäres Phasendiagramm DEA/DEGMEE/DEGDDE | 50 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 25: Ternäres Phasendiagramm MEA/DEGMEE/DEGDDEE | 51 |
| Abbildung 26: Einfluss des MEA-Anteils auf die untere Phase des MEA/DEGMEE/DEGDDEE-Systems | 52 |
| Abbildung 27: Vergleich der FT-IR-Spektren von DEGDDEE, DEGMEE und MEA..... | 53 |
| Abbildung 28: Betrachtung der IR-Spektren des MEA/DEGDMEE/DEGDDEE-Systems bei versch. Umsätzen | 54 |
| Abbildung 29: Vergleich der IR-Spektren MEA, DEGMBE und 30 m% MEA/DEGMBE ... | 57 |
| Abbildung 30: IR-Spektrum eines 30 m% MEA/DEGMBEE-Systems bei einem Umsatz von 27 %..... | 58 |
| Abbildung 31: Phasendiagramm MEA/MEA-Carbamat/DEGMBE aus Trübungstitration | 59 |
| Abbildung 32: Reaktionsgleichung der Bildung des MEA-Carbamats aus CO ₂ und MEA | 60 |
| Abbildung 33: Titration von MEA-Carbamat mit HCl..... | 63 |
| Abbildung 34: IR-Spektren-Vergleich MEACO und MEA..... | 65 |
| Abbildung 35: ¹³ C-NMR-Spektrum von MEA-Carbamat | 67 |
| Abbildung 36: ¹ H-NMR-Spektrum von MEA-Carbamat | 68 |
| Abbildung 37: DSC-Analyse von MEA-Carbamat; Dreifachbestimmung; endo up..... | 68 |
| Abbildung 38: TGA von MEA-Carbamat..... | 70 |
| Abbildung 39: Temperaturabhängigkeit der kinematischen Viskosität des MEA-Carbamats | 71 |
| Abbildung 40: Einfluss der Temperatur auf die dynamische Viskosität..... | 72 |
| Abbildung 41: Viskositätsverlauf bei von MEA-Carbamat bei unterschiedlichen Scherraten | 72 |
| Abbildung 42: Leitfähigkeit von MEA-Carbamat in Abhängigkeit der Temperatur..... | 74 |
| Abbildung 43: Hansen-Sphäre für MEA-Carbamat (blaue Kugeln sind gute Lösemittel, rote Würfel sind schlechte)..... | 76 |
| Abbildung 44: Reaktionsgleichung der Bildung des DEA-Carbamats aus CO ₂ und DEA | 77 |
| Abbildung 45: IR-Spektren-Vergleich DEACO und DEA | 80 |
| Abbildung 46: ¹³ C-NMR-Spektrum von DEA-Carbamat | 82 |
| Abbildung 47: ¹ H-NMR-Spektrum von DEA-Carbamat | 82 |
| Abbildung 48: DCS-Analyse des DEA-Carbamats | 83 |
| Abbildung 49: TGA von DEA-Carbamat | 85 |
| Abbildung 50: Vergleich der CO ₂ -Aufnahme eines konventionellen MEA-System und einen DEGMBE-MEA-System..... | 86 |
| Abbildung 51: Vergleich der Absorptionsrate von MEA und DEA (4,19 mol Amin/kg Waschlösung)..... | 88 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 52: Viskosität verschiedener Absorbersysteme vor der Absorption | 89 |
| Abbildung 53: Vergleich des linearen Absorptionsbereiches im Bezug zur MEA-Konzentration | 91 |
| Abbildung 54: Einfluss der Temperatur auf die maximale Ausbeute des MEA-DEGMBE-Systems..... | 92 |
| Abbildung 55: Bestimmung der Reaktionsenthalpie für die Bildungsreaktion des MEA-Carbamats..... | 94 |
| Abbildung 56: Verlauf der Absorptions-Gibbs-Energie ΔG_{Abs} und Absorptions-Entropie ΔS_{Abs} | 96 |
| Abbildung 57: Vergleich der Spektren nach der Messung und nach 24 h bei einem Umsatz von 14,6 % (keine Transmissionswerte da die Graphen zur Veranschaulichung gestapelt sind) | 100 |
| Abbildung 58: Vergleich der IR-Spektren bei verschiedenen Umsätzen..... | 101 |
| Abbildung 59: Vergleich einer 40,9 % und 55,9% umgesetzten Absorberlösung mit dem isolierten MEA-Carbamat (untere Phase) | 102 |
| Abbildung 60: Vergleich der Intensität der Carbamatschwingungen in Bezug auf den Umsatz | 103 |
| Abbildung 61: Leitfähigkeitsverlauf der Absorption | 104 |
| Abbildung 62: Viskositätsverlauf der Absorption..... | 104 |
| Abbildung 63: Volumenverteilung der Phasen gegen den Umsatz..... | 105 |
| Abbildung 64: Masseverlauf der Phasen bei der CO ₂ -Absorption | 106 |
| Abbildung 65: Brechungsindexverlauf der CO ₂ -Absorption | 107 |
| Abbildung 66: Brechungsindexverlauf gegen die Temperatur | 107 |
| Abbildung 67: Peaktrennung auf der NH ₂ -modifizierte Säule mit dem Eluent Wasser (oben 200nm; unten 254nm) | 110 |
| Abbildung 68: Verlauf des Stickstoffgehaltes in Lösung bei der CO ₂ -Absorption | 113 |
| Abbildung 69: Verlauf des Kohlenstoffgehaltes in Lösung bei der CO ₂ -Absorption..... | 114 |
| Abbildung 70: Verlauf des C/N-Verhältnisses bei der CO ₂ -Absorption | 115 |
| Abbildung 71: Konoden im ternären Diagramm des Absorbersystems..... | 116 |
| Abbildung 72: Phasenverlauf der Absorption eines 30 m% MEA/70%DEGMBE-Systems bei der CO ₂ -Aufnahme..... | 117 |
| Abbildung 73: Verlauf der Phasenzusammensetzung während der Absorption..... | 117 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 74: Graphische Verlauf der Massenanteile gegen den Umsatz im Bereich der Mischungslücke..... | 119 |
| Abbildung 75:Vergleich einer Absorption mit 10 % CO ₂ Partialdruck und 100 %..... | 120 |
| Abbildung 76: Absorptionszyklen des 30 m% MEA/DEGMBE-Gemisches..... | 121 |
| Abbildung 77: Desorptionszyklen des MEA-Carbamats..... | 121 |
| Abbildung 78: Vergleich der IR-Spektren von MEA und der unteren Phase nach der Desorption..... | 122 |
| Abbildung 79:Volumenverhältnisse der Phase bei verschiedenen Wassergehalten..... | 124 |
| Abbildung 80:Brechungsindexverlauf im Bezug zum Massenanteil H ₂ O..... | 124 |
| Abbildung 81: IR-Spektren der oberen Phase bei verschiedenen Massenanteilen Wasser ... | 125 |
| Abbildung 82: IR-Spektren der unteren Phase bei verschiedenen Massenanteilen Wasser .. | 126 |
| Abbildung 83: Der Einfluss von Wasser auf den C-Massenanteil des Absorbersystems..... | 127 |
| Abbildung 84: Fließbild des 30 m%/70 m%-Absorptionssystems..... | 128 |
| | |
| Tabelle 1 Biogaszusammensetzung ¹⁹ | 11 |
| Tabelle 2: Massenverhältnisse N:C von MEA und MEA-Carbamat..... | 40 |
| Tabelle 3:TOC-Analyse von MEA zur F _{TOC} -Bestimmung von Kohlenstoff..... | 41 |
| Tabelle 4: TOC-Analyse von MEA zur F _{TOC} -Bestimmung von Stickstoff..... | 42 |
| Tabelle 5: Energetische Betrachtung des konventionellen MEA/H ₂ O-Systems..... | 49 |
| Tabelle 6: Einfluss von Wasser auf die Phasentrennung des MEA/DEGMEE/DEGDDE-Systems..... | 55 |
| Tabelle 7: Hansen-Parameter verschiedener Diethylenglykole ⁸⁴ | 56 |
| Tabelle 8: Elementarzusammensetzung von MEA-Carbamat-Phase..... | 61 |
| Tabelle 9: Abweichung der Elementarzusammensetzung MEA-Carbamat..... | 61 |
| Tabelle 10: TOC-TNb-Analyse MEA-Carbamat..... | 62 |
| Tabelle 11: Abweichung der MEA-Carbamat-Zusammensetzung bei der TOC-TNb-Analyse..... | 63 |
| Tabelle 12: Chemische Verschiebung im ¹ H- und ¹³ C-NMR von MEA..... | 66 |
| Tabelle 13: Verdampfungsenthalpie von MEA-Carbamat..... | 69 |
| Tabelle 14: Dichtebestimmung von MEA-Carbamat..... | 73 |
| Tabelle 15: Untersuchung der Mischbarkeit von MEA-Carbamat in verschiedenen Lösungsmitteln und der relative Energieabstand (RED)..... | 75 |

| | |
|--|-----|
| Tabelle 16: Elementarzusammensetzung von DEA-Carbamat-Kristalls | 78 |
| Tabelle 17: Abweichung der Elementarzusammensetzung von DEA-Carbamat | 78 |
| Tabelle 18: Abweichung der DEA-Carbamat-Zusammensetzung bei der TOC-TNb-Analyse | 79 |
| Tabelle 19: Chemische Verschiebung im ^1H - und ^{13}C -NMR von MEA | 81 |
| Tabelle 20: Gesamtenergie zur Desorption von DEA-Carbamat..... | 83 |
| Tabelle 21: Vergleich des linearen Absorptionsbereiches im Bezug zur Aminkonzentration. | 90 |
| Tabelle 22: Gleichgewichtskonstanten der MEA-Carbamatbildung bei verschiedenen Temperaturen | 94 |
| Tabelle 23: Absorptionseenthalpie für die Bildungsreaktion des MEA-Carbamats in Abhängigkeit der Temperatur | 95 |
| Tabelle 24: Übersicht der thermodynamischen Größen des Absorptionssystems | 96 |
| Tabelle 25: Allgemeine Übersicht der Einflüsse von ΔG und ΔS auf die Reaktion..... | 97 |
| Tabelle 26: Einfluss der Temperatur auf die Absorptionsrate | 97 |
| Tabelle 27: Löslichkeit von MEA-Carbamat | 108 |
| Tabelle 28: Stickstoff- und Kohlenstoffanteile der Einzelkomponenten | 111 |
| Tabelle 29: Beispiele zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung bei verschiedenen Umsätzen | 116 |
| Tabelle 30: Phasenzusammensetzung bei verschiedenen Umsätzen | 118 |
| Tabelle 31: Massenanteil der Komponenten in der Phase bei verschiedenen Umsätzen..... | 118 |
| Tabelle 32: Stoffströme im Absorptionsprozess pro kg freigesetzten CO_2 | 129 |

11 Literaturverzeichnis

¹ Arrhenius S.

On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground,
Philosophical Magazine and Journal of Science, **1896**

² Wallquist W., Werner M.

Studie zum Entwicklungsstand von CCS in der Schweiz,

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich,
2008

³ Figueroa J. D., Fout T., Plasynski S., Mc Ilviried H., Srivastava R. D.,

Advances in CO₂ capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program,

International Journal of Greenhouse Gas Control, **2008**, 2, 9-20

⁴ Gibbins J., Chalmers H.

Carbon capture and storage,

Energy Policy, 2008, 36, 4317-4322

⁵ BMBF Referat Innovationspolitische Querschnittsfragen, Rahmenbedingungen

Ideen. Innovation. Wachstum, Hightech-Strategie 2020 für Deutschland,

Bonn, Berlin **2010**

⁶ BMBF Referat Grundsatzfragen der Innovationspolitik

Bericht der Bundesregierung Zukunftsprojekte der Hightech-Strategie (HTS-Aktionsplan),

Bonn, Berlin **2012**

⁷ Wall T. F.,

Combustion processes for carbon capture,

Proceedings of the Combustion Institute, **2007**, 31, 31–47

⁸ Marchetti C.,

On geoengineering and the CO₂ problem,

Climatic Change, **1977**, 1, 59-68

⁹ Fishedick M, Cremer C, Esken A, Gruber E, Idrissova F, Kuckshinrichs W, Linßen J, Pietzner K, Radgen P, Roser A, Schnepf N, Schumann D, Supersberger N, Zapp P.

Sozioökonomische Begleitforschung zur gesellschaftlichen Akzeptanz von Carbon Capture and Storage (CCS) auf nationaler und internationaler Ebene,

Wuppertal-Institut für Klima, Umwelt, Energie; Endbericht **2008**

¹⁰ Radgen P., Clemens Cremer C., Warkentin S., Gerling P., May F., Knopf S.

Verfahren zur CO₂- Abscheidung und –Speicherung - Reihe Climate Change 05/2006,

Umweltbundesamt **2006**

¹¹ Descamps c., Bouallou M., Kanniche M.,

Efficiency of an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) power plant including CO₂ removal,

Energy **2008**, 33, 874–881

¹² Maurstad O.

An Overview of Coal based Integrated Gasification combined Cycle (IGCC) Technology,

Massachusetts Institute of Technology, **2005**

¹³ Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C.,

Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review,

Chemical Engineering Research and Design, **2011**, 89, 1609–1624

¹⁴ Scheffknecht G., Al-Makhadmeh L., Schnell U., Maier J.,
Oxy-fuel coal combustion - A review of the current state-of-the-art,
International Journal of Greenhouse Gas Control 2011, 5S, 16–35

¹⁵ Internetquelle:

https://www.energie-lexikon.info/co2_abscheidung_und_speicherung.html

01.03.16

¹⁶ Stern N.,

Der wirtschaftliche Aspekt des Klimawandels,

STERN REVIEW, **2006**

¹⁷ Herbes C., Hess F.,

Herausforderungen in Marketing und Vertrieb von Biomethan – ein neuer Markt entsteht,

grar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät Rostock, 5. Rostocker Bioenergieforum, **2011**

¹⁸ Vetter A.,

Klima- und Umwelteffekte von Biomethan: Anlagentechnik und Substratauswahl,

Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH, **2010**

¹⁹ Hohenwarter U., Renetzeder P., Bamberger G.,

Endbericht des Projektes Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerk für anaerobes Biogas,

IWT TU Graz, **2006**

²⁰ Internetquelle

http://www.agri-capital.de/fileadmin/company-com/pictures/Funktionsschema_Biogasanlage.jpg

08.05.15

²¹ Rostek S., Edel M., Lermen A.

Leitfaden Biomethan-BHKW,

Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena), **2013**

²² Vdi Gesellschaft,

VDI-Wärmeatlas: Berechnungsunterlagen Für Druckverlust, Wärme- und Stoffübergang, Band 1,

Springer DE, **2006**

²³ Thormann K.,

Absorption - Band 6 von Verfahrenstechnik in Einzeldarstellungen,

Springer-Verlag, **2013**

²⁴ Ebeling N.,

Abluft und Abgas: Reinigung und Überwachung,

John Wiley & Sons, **2008**

²⁵ Henry W.,

Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures,

Philosophical Transactions of the Royal Society of London, **1803**, 93, 29-42 & 274-276

²⁶ Lohrengel B.,

Einführung in die thermischen Trennverfahren: Trennung von Gas-, Dampf- und Flüssigkeitsgemischen,

Walter de Gruyter, **2012**

²⁷ Moritz K.,

Verfahren Zum Entzug Von CO₂ Aus Rauchgasen und der Atmosphäre,

GRIN Verlag, **2006**

²⁸ Ohle A.,

CO₂-Abtrennung aus Gasströmen durch Absorption in Poly(methyldiglykol)amin,

Dissertation, Technischen Universität Dresden, **2009**

²⁹ Ausfelder F., Bazzanella A.,

Diskussionspapier: Verwertung und Speicherung von CO₂,

DECHEMA e.V., **2008**

³⁰ Rayer A. V., Henni A., Tontiwachwuthikul P.,

High Pressure Physical Solubility of Carbon Dioxide (CO₂) in Mixed Polyethylene Glycol Dimethyl Ethers (Genosorb 1753),

The Canadian Journal of Chemical Engineering, **2011**, 90, 576–583

³¹ Fishedick M., Görner K., Thomeczek M.,

CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung,

Springer Vieweg, **2015**

³² Schiebahn, S. T.,

Effizienzoptimierte CO₂-Abtrennung in IGCC-Kraftwerken mittels Wassergas-Shift-Membranreaktoren,

Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Volume 213, **2014**

³³ Posch S., Haider M.,

Stand der Technologieentwicklung und der weltweiten Demonstrationsvorhaben im Bereich CCS,

7. Internationale Energiewirtschaftstagung TU Wien, **2011**

³⁴ Schäffer A.,

Amine und Aminmischungen zur CO₂-Absorption aus Kraftwerksrauchgasen und ihr Energiebedarf zur Regeneration ,

Dissertation, Universität Stuttgart, **2013**

³⁵ Dang H., Rochelle G. T.,

CO₂ Absorption Rate and Solubility in Monoethanolamine/Piperazine/Water,

Presentation, First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC,
May 14-17, **2001**

³⁶ André Maun,

*Optimierung von Verfahren zur Kohlenstoffdioxid-Absorption aus Kraftwerksrauchgasen
mithilfe alkalischer Carbonatlösungen,*

Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2013**

³⁷ Brouwer J.P., Feron P.H.M., ten Asbroek N.A.M.,

Amino-acid salts for CO₂ capture from flue gases,

TNO Science & Industry Department of Separation Technology, **2006**

³⁸ Qi G., Wang S., Yu H., Feron P., Chen C.,

Rate-Based Modeling of CO₂ Absorption in Aqueous NH₃ in a Packed Column,

Energy Procedia , **2013**, 37, 1968–1976

³⁹ Morreale B., Shi F.,

Novel Materials for Carbon Dioxide Mitigation Technology,

Elsevier, **2015**

⁴⁰ Dean Camper, Jason E. Bara, Douglas L. Gin, and Richard D. Noble,

*Room-Temperature Ionic Liquid-Amine Solutions: Tunable Solvents for Efficient and
Reversible Capture of CO₂,*

Ind. Eng. Chem. Res. **2008**, 47, 8496–8498

⁴¹ Hasib-ur-Rahman M., Siaj M., al Larachi F.,

*CO₂ capture in alkanolamine/room-temperature ionic liquid emulsions: A viable approach
with carbamate crystallization and curbed corrosion behavior,*

International Journal of Greenhouse Gas Control 6, **2012**, 246–252

⁴² Raynalal L., Alixa P., Bouillona P. A., Gomeza A., Febvre de Naillya M., Jacquina M.,
Kittela J., di Lellab A., Mougin P., Trapyb J.,

The DMX™ process : an original solution for lowering the cost of post-combustion carbon capture,

Energy Procedia, **2011**, 4, 779–786

⁴³ Broutin P., Kvamsdal H., La Marca C., van Os P., Booth N.,

CTAVIUS: A New FP7 Project Demonstrating CO₂ Capture Technologies,

Energy Procedia, **2011**

⁴⁴ Arshad M.W., von Solms N., Thomsen K., Svendsen H.F.,

Heat of absorption of CO₂ in aqueous solutions of DEEA, MAPA and their mixture,

Energy Procedia **2013**, 37, 1532-1542.

⁴⁵ Hook R. J.,

An Investigation of Some Sterically Hindered Amines as Potential Carbon Dioxide Scrubbing Compounds,

Ind. Eng. Chem. Res., **1997**, 36, 1779–1790

⁴⁶ Zhang J, Qiao Y., Agar D. W.,

Improvement of Lipophilic-Amine-based Thermomorphic Biphasic Solvent for Energy-Efficient Carbon Capture,

Energy Procedia, 23, **2012**, Pages 92–101

⁴⁷ Singh P.,

Amine Based Solvent for CO₂ Absorption “From Molecular Structure to Process”,

Dissertation, University of Twente, **2011**

⁴⁸ Bavbek A., Alper E.,

Reaction Mechanism and Kinetics of Aqueous Solutions of Primary and Secondary Alkanolamines and Carbon Dioxide,

Turk. J. Chem. ,**1999** , 23, 293 - 300.

⁴⁹ Hirschberg H. G.,

Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau: Chemie, Technik und Wirtschaftlichkeit,
Springer-Verlag, **2013**

⁵⁰ Eller K., Henkes E., Rossbacher R., Höke H.,

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Amines, Aliphatic,
Wiley-VCH, **2000**

⁵¹ EP 0652250 A1,

Verfahren zur FCKW-freien Herstellung von zelligen Polyurethanformkörpern

⁵² EP 0 496 168 A1,

Process for the production of N-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolidinone

⁵³ da Silva E. F., Svendsen H. F.,

Study of the Carbamate Stability of Amines Using ab Initio Methods and Free-Energy Perturbations,
Ind. Eng. Chem. Res. **2006**, 45, 2497-2504

⁵⁴ Wang K., Shan X., Chen X.,

Electron propagator theory study of 2-aminoethanol conformers,
Journal of Molecular Structure: Theochem 909, **2009**, 91–95

⁵⁵ Kelterer A. M., Ramek M.,

Intramolecular Hydrogen Bonding in 2-Aminoethanol, 3-Aminopropanol and 4-Aminobutanol,
Journal of Molecular Structure: Theochem 232, **1991**, 189-201

⁵⁶ Florian Stein,

Neue Anwendungen für ionische Flüssigkeiten in der Technik und Medizintechnik,

Dissertation, Universität Rostock, **2013**

⁵⁷ Bicak N.,

A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate,

Journal of Molecular Liquids, **2005**, 116, 15– 18

⁵⁸ M. A. Scheiman,

A Review of Monoethanolamine Chemistry,

Armed Services Technical Information Agency, **1962**

⁵⁹ McCann N., Phan D., Wang X., Conway W., Burns R., Attalla M., Puxty G., Marcel Maeder M.

Kinetics and Mechanism of Carbamate Formation from CO₂(aq), Carbonate Species, and Monoethanolamine in Aqueous Solution,

J. Phys. Chem. A., **2009**, 113, 5022–5029

⁶⁰ Riedel E., Janiak C.

Anorganische Chemie,

de Gruyter, **2004**, 6. Auflage

⁶¹ Matsuzaki Y., Yamada H., Chowdhury F. A., Higashii T., Kazama S., Onoda M.,

Ab Initio Study of CO₂ Capture Mechanisms in Monoethanolamine Aqueous Solution: Reaction Pathways from Carbamate to Bicarbonate,

Energy Procedia, **2013**, 37, 400 – 406

⁶² M. B. Jensen, E. Jorgensen, C. Faurholt,

Reaktion between Carbon Dioxid and Amino Alcohols,

Acta Chem. Scand.8, **1954**, 8, 1137-1140

⁶³ Thomas Gibson,

Phase-Transfer Synthesis of Monoalkyl Ethers of Oligoethylene Glycols,

J. Org. Chem. **1980**, 45, 1095-1098

⁶⁴ Internetquelle

http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0032/0901b80380032bc8.pdf?filepath=oxysolvents/pdfs/noreg/110-00965.pdf&fromPage=GetDoc

20.04.2016

⁶⁵ Bernhard Schrader, Paul Rademacher

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie,

Walter de Gruyter, **2009**

⁶⁶ Acors Organics,

Sicherheitsdatenblatt 2-Ethoxyethyl ether,

2015

⁶⁷ Alkins P. W.,

Physikalische Chemie,

Wiley-VCH, **2001**, Dritte Auflage

⁶⁸ W. Matz

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik: Band 2: Anwendung auf Rectifikation, Adsorption, Absorption und Extraktion,

Springer Verlag, **2013**

⁶⁹ Wedler G.,

Lehrbuch Physikalische Chemie,

Wiley-VCH, **1997**, Vierte Auflage

⁷⁰ Mortimer C. E.,

Chemie. Das Basiswissen der Chemie,

Thieme Georg Verlag, **2001**

⁷¹ Fitzer E , Fritz W., Emig G.,

Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik,

Springer-Verlag, **2013**

⁷² Sattler K.,

Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate,

John Wiley & Sons, **2012**

⁷³ Petrov P. T.

Chemisorptive CO₂-Gasreinigung in Blasenabsorbern mit Waschflüssigkeitsgemischen aus organischen Lösungsmitteln und langkettigen Aminen,

Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2006**

⁷⁴ Schultes M.,

Abgasreinigung: Verfahrensprinzipien, Berechnungsgrundlagen, Verfahrensvergleich,

Springer-Verlag, **2011**

⁷⁵ Maskos, M

Vorlesungsskript PC III Reaktionskinetik,

Universität Mainz, **2009**

⁷⁶ Internetquelle

Spectral Database for Organic Compounds SDBS

http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, **23.04.16**

⁷⁷ William Brown W., Christopher Foote C., Brent Iverson B., Eric Anslyn E.,

Organic Chemistry, Enhanced Edition,

Cengage Learning, **2010**

⁷⁸ Hesse M., Meyer H., Zeeh B.,

Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie

Thieme, **2002**, 6. Auflage

⁷⁹ McDonald R.A., Shrader S.A., Stull D.R.,

Vapor Pressures and Freezing Points of Thirty Pure Organic Compounds,

J. Chem. Eng. Data, **1959**, 4, 4, 311-313

⁸⁰ L.Kohl, R.B. Nielsen,

Gas Purification,

Gulf Professional Publishing, **1997**, 5 edition

⁸¹ Schaumann G. E.,

Die organische Bodensubstanz als amorphe Matrix,

Habilitationsschrift, **2006**

⁸² Schneider F.,

Vorlesung Physikalische Chemie II,

8. Auflage Universität Siegen **2007**

⁸³ Víctor López López,

CO₂-Abtrennung mit Lösungen Ionischer Flüssigkeiten,

Dissatation **2014**

⁸⁴ Hansen C. M.,

Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook,

CRC Press, **2007**, Second Edition

⁸⁵ Deguchi H., Kubota Y., Yagi Y., Mitani I., Imai Y., Tatsumi M., Watari N., Hirata T., Kameda Y.,

Structure of Monoethanolamine and Diethanolamine Carbamates in Aqueous Solutions Determined by High-Energy X-ray Scattering,

Ind. Eng. Chem. Res., **2010**, 49, 6–13

⁸⁶ Kim I. Hoff K. A., Hessen E. T., Haug-Warberg T., Svendsen H. F.

Enthalpy of absorption of CO₂ with alkanolamine solutions predicted from reaction equilibrium constants,

Chemical Engineering Science, **2009**, 64, 2027-2038

12 Anhang

Verwendete Chemikalien

CO₂, Westfalen AG (ISO 14175 C1-C), 99,7 %

Ethanolamine, ACROS Organics, 99%

Diethanolamin, ACROS Organics (99%)

2(2-Ethoxyethoxy)ethanol (DEGMEE), ACROS Organics, 98+%

2-Ethoxyethyl ether (DEGDDE), ACROS Organics, extra pure

Butyl digol (DEGMBE), Fisher Chemical extra pure

Sagox® 10, Westfalen AG, 90 % Argon, 10 % CO₂

Salzsäure volumetric solution, Fisher Scientific

Methanol, Fisher Scientific, 99,8 %

Trifluoressigsäure, Sigma Aldrich, > 98 %

Dimethylsulfoxid-d₆, Sigma Aldrich, 99,9 atom % D

Verwendete Geräte

Kryostat FBC 635 von Fisherbrand

Rollrandgläser, Außendurchmesser 34 mm, Höhe 145 mm

Pipettenspitzen, Fisher Scientific Premium Tips 1-200µL

Flowmeter Analyt PMR1-011600

500 mL Gaswaschflasche nach Drechsel mit Gaseinleitungssystem und Filterplatte,
Napfdurchmesser 25 mm, Porosität 1.

Pyknometer Volumen: 9,953 mL

Flowmeter Kojima RK 1200 (Rezyklierbarkeit)

Magnetrührers MR 3001 K, Heidolph

Kontaktthermometer EKT 3001, Heidolph

Titration Titronic universal, der Firma Schott Geräte GmbH

pH-Meter pH 167i, WTW GmbH

Konduktometer Condi 197i, WTW GmbH

TOC-TNb-Analysator DIMATOC 2000, Dimatec

DSC, Mettler Toledo DSC 1

TGA, Pyris 6, Perkin Elmer

Viskosimeter ViscoClock SI, Analytics GmbH

Rheometer Physica MRC 301, plate & plate geometrie PP50.

Refraktometer DR6000, Krüss

Infrarotspektrometer IRAffinity-1 der Firma Shimadzu, ATR-Einheit mit Diamant

Elementaranalyse EURO EA Elemental Analyzer, EURO VECTOR

HPLC, Shimadzu, Systemcontroller: SCL-10 VP, Pumpe: LC-10AT VP, Autoinjector:
SIL-10A, Diode Array Detector: SPD-M10A VP, Säule: Chromatographie Service GmbH,
LiChrosorb NH2 – 5 μ

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Phasenseparation während der CO₂ Absorption durch Monoethanolamin und Diethanolamin in Glykolethern ”

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Juni 2016

Sebastian Doedt

Danksagung

Als erstes danke ich Prof. Dr. Ulbricht für die Möglichkeit diese Promotion an der Universität Duisburg-Essen durchführen zu können. Insbesondere bedanke ich mich für die sehr gute Betreuung und die fachlichen Diskussionen.

Bei Prof. Dr.-Ing. Görner möchte ich mich für die Herstellung des Kontakts zur Universität und die Übernahme als Rolle des Gutachters herzlich bedanken.

Prof. Dr. Schupp danke ich für die fachliche Betreuung und die hilfreichen Fachgespräche, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders bedanke ich mich auch für die Übernahme und Unterstützung, nachdem Prof. Dr. Büttner sein Amt aus gesundheitlichen Gründen nicht mehr wahrnehmen konnte.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Büttner. Durch zahlreiche Diskussionen mit ihm und seinem Arbeitskreis konnten die Grundlagen dieser Arbeit realisiert werden. Auf diesem Wege wünsche ich ihm gesundheitlich weiterhin alles Gute.

Die zahlreichen Gespräche auf fachlicher und persönlicher Ebene mit Jürgen Müller, Raphael Jonker und Sebastian Makran werden mir sehr fehlen. Ich bedanke mich für die gute Zusammenarbeit und das stets angenehme Arbeitsklima.

Ein herzlicher Dank gilt dem Kunststoff-Institut Lüdenscheid, an dem ich die DSC- und TGA-Messungen durchführen konnte.

Für die Unterstützung bei den NMR-Spektren und Löslichkeitsparameter bedanke ich mich bei dem Arbeitskreis von Prof. Ulbricht, insbesondere bei Frau Dr. Wittmar und Thorsten van den Berg.

Prof Dr.-Ing. Wäsche gilt auch ein herzlicher Dank für die allgemeine Unterstützung und die fachlichen Diskussionen.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Freunden, Studienkollegen und allen anderen, die mich während der Studienzeit begleitet haben, bedanken.

Mein ganz besonderer Dank aber gilt meiner Familie, die mir immer Halt, Kraft und Mut gegeben hat. Diese Arbeit widme ich Ihnen.